

P₈ $\frac{2}{955}$

А. ВЕРНЕР

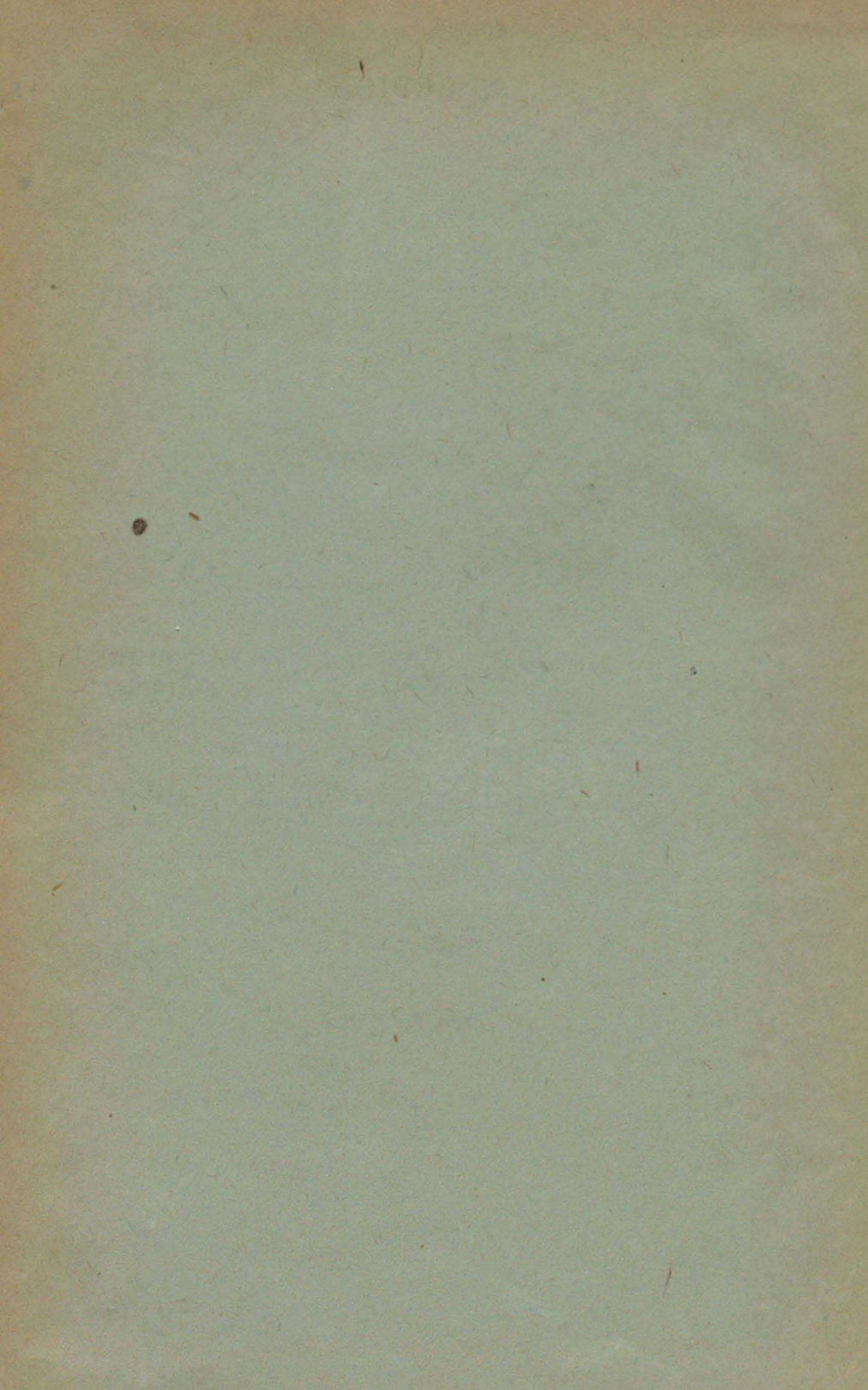
НОВЫЕ ВОЗЗРЕНИЯ
В ОБЛАСТИ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ



РБ $\frac{2}{955}$



f



В- $\frac{2}{955}$
А. ВЕРНЕР

НОВЫЕ ВОЗЗРЕНИЯ В ОБЛАСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Пятое издание, переработанное
ПАУЛЕМ ПФЕЙФФЕРОМ
орд. профессором химии Боннского университета

Перевод с пятого издания С. А. МАТИСЕН и Е. М. ГРИНБЕРГ
под редакцией проф. А. А. ГРИНБЕРГА и доц. Б. В. ПТИЦЫНА
с дополнительными главами проф. А. А. ГРИНБЕРГА

*Утверждено Народным Комиссариатом Просвещения РСФСР
в качестве учебного пособия для университетов*

Классическая монография А. Вернера вводит в область неорганических соединений пространственные представления. Русский перевод, сделанный с последнего немецкого издания, переработанного и дополненного П. Пфейффером, — проредактирован и снабжен дополнительными статьями проф. А. А. Гринбергом.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химических факультетов государственных университетов, а также для научных работников и студентов технических высших учебных заведений.

A. WERNERS

NEUERE ANSCHAUUNGEN AUF DEM GEBIETE DER
ANORGANISCHEN CHEMIE

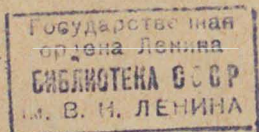
NEU BEARBEITET UND NEU HERAUSGEGEBEN
VON
PAUL PFEIFFER

o. Professor der Chemie an der Universität Bonn

FÜNFTE AUFLAGE

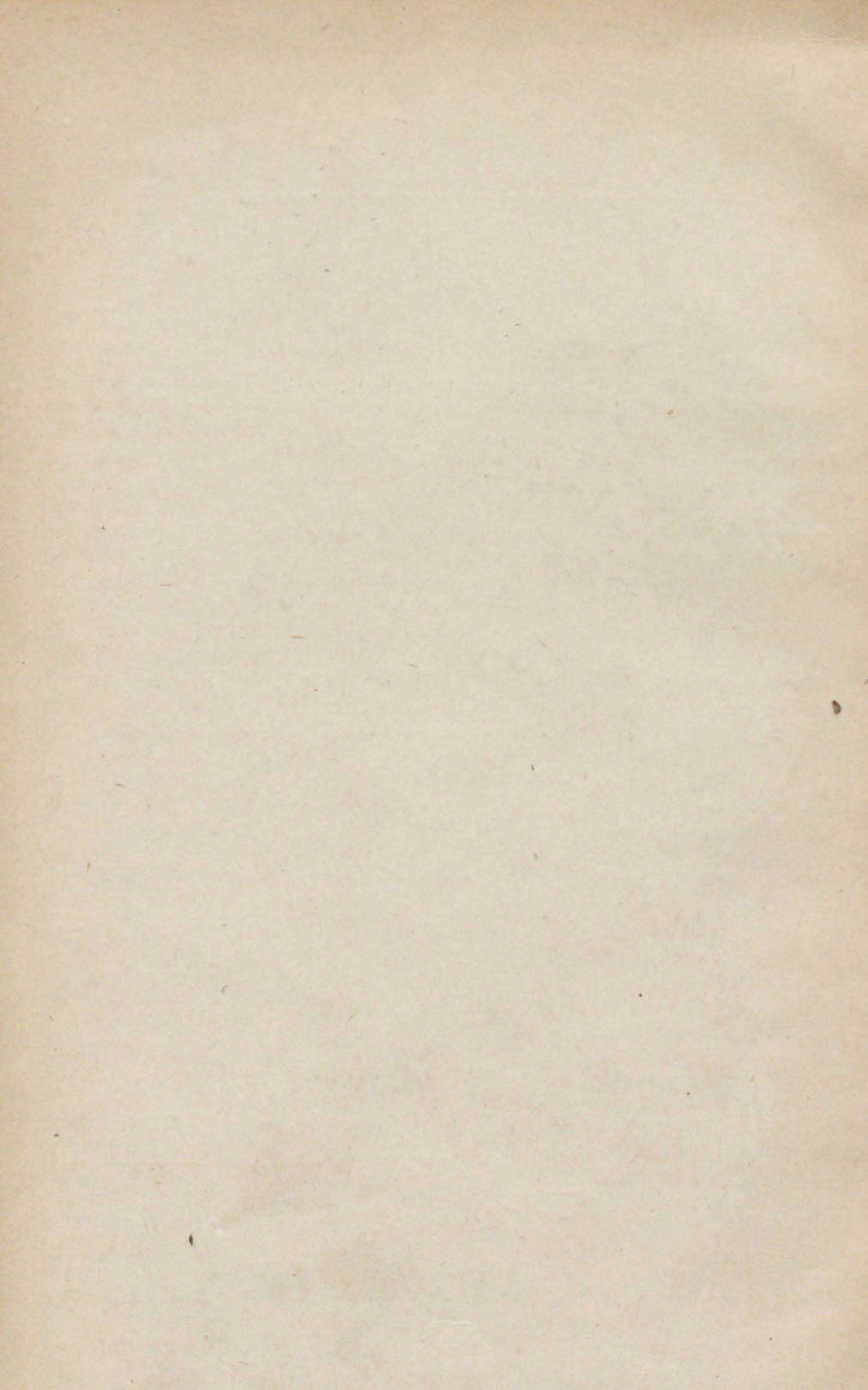
Braunschweig

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.
1923





A. Hermer



ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ПЕРЕВОДУ

Книга Альфреда Вернера явилась одним из крупнейших событий в истории общей химии. Для неорганической химии изложенные в ней идеи сыграли такую же роль, как идеи Вант-Гоффа и Лебеля в области органической химии. При этом плодотворность этих идей сохранила свое значение и до настоящего времени.

Заслуга Вернера состоит в том, что он создал основы нового химического мировоззрения, процесс развития которого еще далек от своего окончательного завершения. Важнейшие моменты этого мировоззрения, а именно понятие координационного числа и введение в неорганическую химию пространственных представлений уже прочно вошли в обиход как химиков-неоргаников, так и представителей ряда смежных дисциплин.

Все же следует отметить, что хотя работы и идеи Вернера встретили общее признание уже с 1911 года (год присуждения ему Нобелевской премии за успешные опыты по оптическому активированию неорганических соединений), тем не менее они не занимают еще должного места при обычном изложении системы общей химии в ВУЗах и ВТУЗах СССР.

Это является тем более странным, что в нашей стране изучение комплексных соединений достигло значительного развития в соответствии с высказанными уже много лет тому назад настойчивыми указаниями Д. И. Менделеева.

Мы полагаем поэтому, что появление русского перевода этой классической монографии восполнит весьма существенный пробел в советской химической литературе.

Перевод был сделан С. А. Матисен и Е. М. Гринберг.

Редактирование первой половины перевода (до стр. 185) лежало на мне, вторую половину перевода (стр. 185—362) редактировал доцент Б. В. Птицын.

Мы придерживались принципа неприкосновенности авторского текста. Отдельные дополнения и замечания к авторскому тексту помещались в квадратные скобки.

Только в первой главе („Элементы“) пришлось допустить значительные отступления от такого порядка, учитывая колоссальный темп экспериментального и теоретического развития этой области.

В этой главе перевод приходилось все время дополнять, местами изменять, так что здесь нет сколько-нибудь строгого разграничения переводного и оригинального текста.

Надо сказать, что глава об элементах и в последнем немецком издании (1923 года) уже однажды была заново написана Пфейффером в соот-

ветствии с тогдашним уровнем экспериментального и теоретического материала.

Что касается номенклатуры, то мы старались по возможности точно передавать номенклатуру Вернера, отступая от этого только там, где это делал сам автор. Применительно к комплексным соединениям типа $[\text{MeA}_6]$, $[\text{MeA}_5\text{X}]$, $[\text{MeA}_4\text{X}_2]$, где $\text{A} = \text{NH}_3$, мы пользовались обозначениями „гексаммин“, „пентаммин“, „тетраммин“ и т. п. (два „м“).

Соответствующие соединения, заключающие наряду с NH_3 и другие амины, мы обозначали терминами „гексамин“, „пентамин“ и т. п. (одно „м“).

В конце книги даны три дополнительных главы, в которых освещены новейшие работы в области выяснения природы сил комплексообразования, новейшее развитие стереохимии и работы по кислотным и основным свойствам комплексов.

Проф. А. Гринберг

СОКРАЩЕНИЯ

- A... Liebigs Annalen der Chemie.
 A. ch... Annales de Chimie et de Physique.
 Am... American Chemical Journal.
 Am. Soc... Journal of the American Chemical Society.
 Ann. Min... Annales des Mines.
 Ann. d. Physik... Annalen der Physik u. Chemie (Poggendorfs Annalen.)
 Ar... Archiv der Pharmazie.
 Arch. sc. phys. nat... Archives des sciences physiques et naturelles (Genève).
 Atti R. Accad. dei Lincei Roma... Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
 B... Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
 Berz. J... Jahresberichte über die Fortschritte der physischen Wissenschaften.
 Bl... Bulletin de la Société Chimique de France.
 C... Chemisches Centralblatt.
 Chem. N... Chemical News.
 C. r... Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
 Danske Vid. Selsk. Skr... Danske Vidensk. Selsk. Skrifter. nat. og. math. Afd.
 G... Gazzetta Chimica Italiana.
 H... Zeitschrift für Physiologische Chemie (Hoppe-Seylers).
 Helv. Chim. Acta... Helvetica Chimica Acta.
 J... Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie.
 J. pr... Journal für praktische Chemie.
 Kgl. Sv. Vetensk. Akad. Handl... Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar.
 M... Monatshefte für Chemie.
 Pharm. Ztg... Pharmazeutische Zeitung.
 Ph. Ch... Zeitschrift für physikalische Chemie.
 Phil. Mag... The Philosophical Magazine.
 Phil. Transact... Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
 Phys. Ztschr... Physikalische Zeitschrift.
 Proc. Am. Akad... Proceedings of the American Academy of arts and sciences.
 Proc. Roy. Soc... Proceedings of the Royal Society of London.
 R... Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
 R. A. L... Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
 Sill. Journ... The American Journal of Science (Silliman).
 Soc... Journal of the Chemical Society of London.
 Z... Zeitschrift für Chemie.
 Z. a. Ch... Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
 Z. Ang... Zeitschrift für angewandte Chemie.
 Z. El... Zeitschrift für Elektrochemie.
 Ж... Журн. Русск. Физ. Хим. Об-ва.
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к первому изданию	III
Предисловие к пятому изданию	IV
Предисловие к русскому переводу	V
Сокращения	VII

I. Элементы

А. Простейшие составные части элементов	2
Б. „Чистые“ и „смешанные“ элементы	5
В. Систематика элементов	15
Г. Внутреннее строение атомов	20

II. Теория химических соединений

А. История вопроса	27
1. Ход развития структурных формул	27
2. Развитие понятия о валентности	30
Б. Учение о валентности	31
1. Система валентности по водороду	31
2. Учение о постоянном валентном числе	32
3. Учение о переменном валентном числе	33
В. Учение о координационных числах и побочной валентности (Координационное учение)	37
1. Определение соединений высшего порядка	37
2. Строение соединений высшего порядка	38
а) Строение продуктов присоединения	38
б) Строение продуктов внедрения	48
3. Координационное число	53
4. Число побочных валентностей	60
Г. Учение о валентных силах и о величинах сродства, отвечающих их проявлению	62
1. Соотношения между силами главной и побочной валентности	62
2. Величины сродства, отвечающие силам главной и побочной валентностей	65
3. Силы сродства как направленные отдельные силы	71
4. Теория валентных сил Косселя	75

III. Систематика химических соединений

А. Общая систематика и номенклатура	84
Б. Соединения первого порядка и продукты присоединения	89

Гомогенные типы

1. Водородистые соединения	89
2. Соединения с галогенами	91

	Стр.
а) Простые галогениды	91
б) Галогеносоли	95
в) Полимерные галогениды	100
г) Полигалогениды	101
д) Многоядерные галогеносоли	104
е) Свободные галогенокислоты	105
3. Циановые и родановые соединения	107
4а Соединения кислорода (окислы)	108
а) Простые окислы	108
б) Двойные окислы и соли кислородных кислот	110
в) Перекиси	114
г) Полимерные окислы	115
д) Гидроксосоли	116
е) Комплексные соли кислородных кислот (кислородные соли)	118
ж) Многоядерные кислородные кислоты и их соли	129
4б Серные и селеновые соединения	133
а) Сульфосоли и селеносоли	133
б) Полисульфиды	134
5. Нитриды, фосфиды и т. п. соединения первого и высшего порядка	136
а) Двойные нитриды и нитридосоли	136
б) Амидосоли	137
6. Карбиды и двойные карбиды	138

Гетерогенные типы (смешанные типы)

7. Гетерогенные галогеносоединения	140
8. Смешанные соли, составленные из галогенидов, цианидов и роданидов	141
9. Гетерогенные кислородные соединения	142
а) Оксопероксосоединения	142
б) Гетерогенные комплексные соли кислородных кислот	143
10. Гетерогенные соединения с кислородом, серой и селеном	143
11. Оксо- и тиогалогеносоли и аналогичные цианистые и роданистые соединения	145
а) Галогенооксосоли	146
б) Цианооксо-, цианосульфо- и роданатооксосоли	148
12. Смешанные соли, образованные соединением галогенидов, цианидов и т. п. с солями кислородных кислот	148
13. Гетерогенные соединения, комплексные радикалы которых содержат в качестве компонентов воду и ее производные	150
а) Смешанные типы гидроксо- и галогеносолей (продукты гидратации галогенидов металлов)	150
б) Смешанные типы гидроксосолей и комплексных солей кислородных кислот	152
в) Смешанные типы гидроксосолей, содержащие аммиак или амин	155
г) Основные соли металлов	156
д) Соединения солей металлов со спиртами, эфирами, альдегидами и кетонами	158
е) Соединения солей металлов с тиоэфирами	160
14. Гетерогенные продукты присоединения, содержащие нитриды (аммиак, амины, нитрилы)	161
а) Соединения галогенидов и солей кислородных кислот с нитридами	162
б) Соединения окисей и сульфидов с нитридами	165
15. Гетерогенные продукты присоединения с фосфидами, арсенидами и т. п.	167
16. Гетерогенные продукты присоединения, содержащие карбиды	168
В. Продукты внедрения (Einlagerungsverbindungen)	172

Гомогенные типы

1. Продукты внедрения, производящиеся от карбидов	179
2. Металлоаммиачные соли. (Полные продукты внедрения)	179
а) Соединения с комплексными радикалами $[MeA_8]$	179
б) Соединения с комплексными радикалами $[MeA_6]$	180
в) Соединения с комплексными радикалами $[MeA_4]$	182
г) Соединения с комплексными радикалами $[MeA_3]$	184
3. Металлоаммиачные соли (частичные продукты внедрения)	185
а) Соединения шестерного типа (ацидопентаммин-, диацитотетраммин- и триацитотриамминовые соли)	185
б) Соединения с координационным числом 4 (ацидотриамминовые соли)	189
4. Гидраты и аналогичные им соединения (продукты полного внедрения)	189
а) Соединения с комплексными радикалами $[Me(OH_2)_{12}]$	189
б) Соединения с комплексными радикалами $[Me(OH_2)_8]$	190
в) Соединения с комплексными радикалами $[Me(OH_2)_6]$	191
г) Соединения с комплексными радикалами $[Me(OH_2)_4]$	194
д) Соединения с комплексными радикалами $[Me(OH_2)_3]$	194
е) Продукты внедрения с кислородсодержащими органическими соединениями	195
ж) Продукты внедрения с тиоэфирами и тиоамидами	199
з) Продукты внедрения с гидратами окисей металлов	202
5. Гидраты и аналогичные им соединения (неполные продукты внедрения)	206
а) Соединения с координационным числом 6 (моноацидо- и диацидо-соли)	207
б) Соединения с координационным числом 4 (ацидотриакво-соли)	209

Гетерогенные типы

6. Аквоаммиакаты солей металлов (полные продукты внедрения)	209
а) Соли аквопентамминового ряда	209
б) Диаквотетрамминовые соли	210
в) Триаквотриамминовые соли	211
г) Тетраакводиаминовые соли	212
д) Переходные ряды между аммиакатами и гидратами солей металлов	212
7. Аквоаммиакаты солей металлов (неполные продукты внедрения)	213
а) Моноацидосоли	213
б) Диацидосоли	214
8. Гетерогенные продукты внедрения, содержащие аммиак, амины, сульфиды и т. д.	214
9. Гетерогенные продукты внедрения, содержащие галогениды и другие солеобразные соединения	215
Г. Переходные ряды между продуктами присоединения и продуктами внедрения	220
1. Переходные ряды у соединений с координационным числом шесть	220
2. Переходные ряды у соединений с координационным числом четыре	222
3. Переходный ряд у соединений с координационным числом три	222
Д. Комплексные водородистые соединения	222
1. Аммонийные соли	222
а) Различные формулы аммонийных солей	223
б) Доводы против молекулярной и валентной формул	224
в) Доводы за координационную формулу	226
2. Оксониевые соли	229
а) Строение оксониевых солей	231
б) Обзор оксониевых солей	233

	Стр.
3. Соотношения между оксониевыми солями и аквосолями (теория аддитивного солеобразования)	238
4. Теория оснований, кислот и солей	241
а) Теория оснований (А. Вернер)	241
б) Теория кислот (А. Вернер)	244
в) Теория амфотерных соединений (П. Пфейффер)	247
г) К теории солей (А. Вернер)	248
5. Соли фторония, хлорония и т. п.	253
Е. Координационные соединения элементов	255
Ж. Многоядерные комплексные соединения	259
1. Многоядерные аммиакаты солей металлов	260
а) Двухядерные аммиакаты солей металлов с одной связью посредством мостика	263
б) Двухядерные аммиакаты солей металлов с двумя связями посредством мостика	265
в) Двухядерные аммиакаты солей металлов с тремя связями посредством мостика	270
г) Трехъядерные аммиакаты солей металлов с четырьмя и шестью связями посредством мостика	272
д) Четырехъядерные аммиакаты солей металлов с шестью связями посредством мостика	273
е) Многоядерные соли металлов неизвестного строения	273
2. Многоядерные соединения галогенов	274
3. Многоядерные соединения с органическими кислотными остатками	275
4. Тетраоксалато-диол-дихромисоли	278
5. Тиотригизидовые соли	279
6. Нитрозосернистые соединения железа	279
З. Внутренние комплексные соли металлов	279
1. Внутренние комплексные соединения двухвалентных фенолов	283
2. Внутренние комплексные соли 1,3-дикетонов и о-оксикетонов	284
3. Внутренние комплексные соли дикарбоновых кислот	286
4. Внутренние комплексные соли оксикислот и аминокислот	286
5. Внутренние комплексные соли оксимов и родственных им азотсодержащих соединений	288
6. Хлорофилл и красящее вещество крови	291
И. Комплексные соединения с координационно связанными молекулами во внешней сфере	292
1. Соединения, присоединяющиеся части которых удерживаются определенными заместителями первой сферы	293
2. Соединения, присоединяющиеся части которых связаны всем комплексным радикалом	298
3. Продукты внедрения высшего порядка	299
К. О механизме реакций замещения у комплексных соединений	301
IV. Кристаллы как молекулярные соединения	
V. Явления изомерии у неорганических соединений	
А. Координационная изомерия и полимерия	309
1. Изомерные соединения	310
2. Полимерные соединения	315
Б. Гидратные изомерия и полимерия	319
В. Ионизационная метамерия	322

	Стр.
Г. Солевая изомерия	324
Д. Структурная изомерия и полимерия других родов	325
1. Изомерные соединения	325
2. Полимерные соединения	326
Е. Cis-trans-Изомерия (геометрическая изомерия)	329
1. Соединения элементов с координационным числом шесть	329
а) Соединения кобальта	332
б) Соединения хрома	339
в) Соединения платины	342
г) Соединения иридия	342
д) Соединения невыясненного строения	342
2. Соединения с центральными атомами, обладающими координационным числом 4	343
3. Cis-trans-Изомерные гетерополиокислоты	345
Ж. Зеркальная изомерия	346
1. Краткая характеристика важнейших зеркально-изомерных соединений металлов	348
а) Соединения кобальта	348
б) Соединения хрома	353
в) Соединения железа	353
г) Соединения родия	354
д) Соединения иридия	354
2. Связь между оптической деятельностью, конфигурацией и строением	354
З. Валентная изомерия	357
И. Неразъясненные явления изомерии	358
Дополнения П. Пфейффера	360
<i>Дополнительные статьи А. А. Гринберга</i>	
О природе сил комплексообразования	363
Новейшее развитие стереохимии	388
А. Классическая стереохимия	390
Б. Стереохимия и химическая реактивность	419
В. Стереохимия соединений первого порядка	424
О кислотных и основных свойствах комплексов	437
Именной указатель	450
Предметный указатель	461

Motto

Главной задачей новейшей химии является „атомистическое объяснение соединений, ранее с большей или меньшей определенностью рассматривавшихся, как молекулярные, т. е. иными словами объяснение, основанное на способности элементов к насыщению“.

Бломstrand

1. ЭЛЕМЕНТЫ

Еще несколько лет тому назад было возможно определить элемент, как однородное вещество, которое ни химическими, ни физическими методами не поддается разложению на более простые составные части. Так был определен элемент в последнем (посмертном) издании книги Вернера, обработанном Пфейффером. При этом Пфейффер писал, что „элемент — это понятие чисто экспериментальное и совершенно независящее от философских спекуляций относительно строения материи. Это экспериментальное понятие вполне совместимо с представлением о сложной природе элементов, о том, что эти последние построены из небольшого числа более простых единиц“¹⁾.

Наши представления об элементах эволюционируют за последние годы с очень большой быстротой.

Если до 1932 г. все опыты с разложением элементов были связаны с необходимостью использовать в качестве реактива радиоактивные излучения, т. е. средство, предоставленное нам самой природой и пока не поддававшееся какому-либо регулированию, то сейчас, после работ Коккрофта и Уолтона²⁾, оказалось возможным без помощи радиоактивных веществ создавать установки для разложения элементов. Таким образом, элемент физически разложим. Химически элемент пока не разложим просто потому, что в условиях обычных химических превращений энергетические эффекты слишком малы по сравнению с требующимися для разложения атома на более простые составные части. Правда, следует помнить, что, строго говоря, атомы делятся и при химических процессах, например, в процессе ионизации на положительный ион и электрон. Однако, разница между этим делением и *собственно разложением* элемента сводится к тому, что в первом случае нарушение целостности атома ограничивается изменением состава периферической электронной оболочки, между тем как во втором случае имеет место разрушение атомного ядра.

Дать в настоящее время совершенно безукоризненное определение элемента является делом весьма трудным. Пожалуй, относительно наиболее удовлетворительным можно считать такое определение:

„Химический элемент представляет собой неразложимое химически вещество, все атомы которого характеризуются одинаковым зарядом положительного ядра“³⁾.

¹⁾ Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Ch., 5 Aufl., S. 1 (1923).

²⁾ I. D. Cockcroft и E. T. Walton, Proc. Roy. Soc. A **137**, 229 (1932).

³⁾ F. Paneth, Ph. Ch. **91**, 171 (1916).

Это определение довольно полно, поскольку мы знаем, что заряд положительного ядра является основной константой элемента, определяющей все его химические свойства и положение в периодической системе. Вместе с тем оно вполне учитывает и явление изотопии.

В процессе истории развития основных химических понятий привыкли противопоставлять одно другому понятия *элемент* и *простое тело*. Не лишним будет указать здесь, что это различие основано на том, что в обычной химической практике мы всегда имеем дело не с *отдельными* изолированными атомами, но с их скоплениями или агрегатами. Между тем, представляется очевидным, что даже вполне однородные атомы при неодинаковом расположении друг около друга могут дать начало постройкам, различающимся по всей совокупности свойств. Если рассматривать *отдельные* атомы, то понятия *элемент* и *простое тело* совпадают.

Вместе с тем нужно отметить, что понятие *атом* сильно конкретизирует понятие *элемент*, которое без представления об атоме могло бы выродиться в абстрактное метафизическое представление.

В настоящее время мы твердо знаем, что отдельные элементы не представляют собой чего-либо абсолютно индивидуального, как считал Д. И. Менделеев. Элементы сотканы из некоторых простых составных частей, природа которых является предметом изучения современной атомной физики. Отдельные элементы различаются друг от друга лишь числом и расположением этих простейших составных частей.

А. ПРОСТЕЙШИЕ СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

Представление о том, что существует довольно большое число (ныне 92) совершенно индивидуальных, отличающихся друг от друга видов материи, издавна казалось мало вероятным. Этим объясняются высказывавшиеся уже на заре развития современной научной химии предположения о существовании некоей первичной материи. Прюут (1815/16), в частности, считал такой первичной материей водород. Все остальные элементы Прюут считал продуктами большего или меньшего сгущения водорода.

Экспериментальная проверка гипотезы Прюута, произведшей очень большое впечатление на химиков XIX века, шла по линии точного определения атомных весов элементов, которые должны были бы (в случае правоты гипотезы Прюута и справедливости закона сохранения массы) представлять собой целые кратные атомного веса водорода. Так как последнее не подтверждалось, гипотеза была оставлена, и в течение многих десятилетий проблема первичной материи не стояла в порядке дня химического исследования. Положение изменилось после целого ряда принципиально новых открытий, сделанных в конце XIX века, а именно после открытия электронов, радиоактивных излучений и т. п.

Современное представление о составных частях элемента рисуется в следующем виде: неизменной составной частью атомов всех элементов являются атомы отрицательного электричества — электроны. Самое представление об электроне было дано Гельмгольцем в его знаменитой речи в 1881 г., посвященной памяти Фарадея.

Гельмгольц, путем синтеза электролитического закона Фарадея и закона Авогадро, пришел к представлению о существовании предела делимости электричества. Самое название электрон было несколько позже предложено английским физиком Стонеем. Существование электронов было впервые подтверждено опытами Крукса, изучавшего явления разряда в пустотных трубках. Впоследствии были обнаружены и другие „способы получения“ электронов, а именно: 1) фотоэлектрический эффект, 2) испускание электронов накаливаемыми телами и, наконец, 3) электронами оказались β -лучи радиоактивных веществ. Получаемые тем или иным способом электроны совершенно идентичны по своей природе, но могут различаться скоростью передвижения. Наибольшей скоростью, близкой к скорости света, обладают β -лучи радиоактивных веществ. Заряд электрона

$$e = \frac{96\,500}{6,06 \cdot 10^{23}} = 1,589 \cdot 10^{-19} \text{ кулонов} = \\ = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ абс. электрост. единиц,}$$

масса электрона составляет около $\frac{1}{1850}$ массы атома водорода. Радиус электрона — порядка 10^{-13} см.

Первоначально уподобляли электрон точечному заряду. Однако, экспериментальные исследования последних лет показали с несомненностью, что электрону присущ магнитный момент (спин).

Кроме того, выяснилось, что электроны обладают некоторыми свойствами, характеризующими не материальные частицы, а волны. Так, К. Дэвиссон показал, что катодные лучи показывают при падении на грань кристалла явления отражения и рассеяния.

Совершенно подобные же явления были наблюдаемы А. Демпстером и другими при прохождении потока протонов через кристалл кальцита.

Эти явления интерференции и дифракции быстро движущихся отрицательных и положительных частиц должны быть рассматриваемы не как факты, опровергающие их материальную природу, но лишь как факты, свидетельствующие о том, что быстро движущиеся материальные частицы диалектически совмещают в себе также и признаки волн. Опыт, как и теория, за последнее время приводит нас к мысли, что волны и материальные частицы представляют собой две стороны одного и того же явления. Представление это находит опору в соотношении эквивалентности энергии и массы, устанавливаемом принципом относительности, и составляет предмет изучения вновь возникшей отрасли науки — волновой механики, имеющей исключительное значение для дальнейшей эволюции учения о строении атома.

Новые данные об электроны, разумеется, не могли не отразиться на моделях атома, которые были разработаны Б. Бором. Дискретные орбиты электронного движения утратили свое первоначальное простое значение и заменились более сложными волново-механическими образами. Согласно так называемому принципу неопределенности Гейзенберга, современная наука не располагает решительно никакими экспериментальными методами, которые позволяли бы решить вопрос о точной локализации

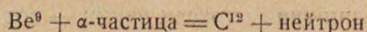
электрона в атоме. Мы можем лишь говорить о большей или меньшей вероятности его нахождения в том или другом пункте. Однако, для химиков чрезвычайно важным является то отмеченное Зоммерфельдом обстоятельство, что хотя воззрения Бора по своей сущности нуждаются в коренной переработке на основе волново-механических воззрений, все же его наглядными моделями можно пользоваться в такой же мере, в какой мы в органической химии пользуемся структурными формулами. Таким образом, наиболее интересующие химиков свойства элементов, по крайней мере в первом приближении, могут быть рассматриваемы на моделях Бора.

Кроме электронов — атомов отрицательного электричества, в состав атомных ядер входят также протоны — ядра атома водорода. Это простейшая мыслимая сейчас положительная частица ¹⁾. Надо, однако, сказать, что если данные опыта свидетельствуют о сложности электронов, то это в такой же мере относится и к протонам. Протоны также имеют магнитный момент, указывающий на то, что им, несмотря на исключительно малые размеры, присуща некоторая сложная внутренняя структура. Эта структура настолько реальна, что принятие ее в соображение дает даже возможность открывать новые неизвестные до сих пор случаи изомерии (орто- и параводород).

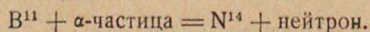
Наличие протонов в атомных ядрах было доказано опытами Резерфорда, который, бомбардируя атомы различных элементов α -частицами, выбивал из них, характеризуемые длиной пробега, Н-частицы — потоки водородных ядер.

Выбивание Н-частиц наблюдалось на очень большом числе элементов, что и дает нам право рассматривать протоны как нормальные составные части атомных ядер.

Кроме электронов и протонов, в состав атомных ядер могут входить также ядра гелия, в виде α -частиц, выбрасываемых рядом радиоактивных элементов, а также недавно открытые электронейтральные частицы, названные нейтронами. Нейтроны были впервые открыты в 1930 г. Боте и Бекером при бомбардировке бора и бериллия α -частицами. Природа нейтронов была до известной степени разъяснена опытами Дж. Чэдвика. Вес нейтрона почти точно равен единице, радиус $= 5 \cdot 10^{-13}$ см. Частица совершенно нейтральна и обладает вследствие этого очень сильной проникающей способностью. Чэдвик считает нейтрон продуктом внедрения протона внутрь электрона. Схема образования нейтронов в опытах Бекера дается уравнением:



и соответственно



В качестве дальнейших составных частей атомных ядер должны быть упомянуты открытые в 1933 году Блэккеттом и Оккиалини *позитроны* (положительные электроны), а в некоторых случаях, возможно, также *дейтоны* (или диплоны), т. е. ядра изотопа водорода с атомным весом 2.

¹⁾ [Написано до открытия позитронов. А. Г.].

Б. „ЧИСТЫЕ“ И „СМЕШАННЫЕ“ ЭЛЕМЕНТЫ¹⁾

Изучение процессов радиоактивного распада показало, что конечным продуктом распада урана является свинец, который, однако, по величине атомного веса отличается от обычного свинца. Обычный свинец имеет атомный вес 207,2, урановый свинец, выделенный из чистых образчиков урановой смоляной руды, где он накопился в течение тысячелетий, имеет атомный вес 206,0. Несмотря на различие атомных весов, оба препарата свинца совершенно идентичны по своим химическим и физическим свойствам. Полнейшее тождество проявляется как в аналитическом отношении, так и в смысле температуры плавления, термоэлектрических свойств, растворимости солей (поскольку она выражена в единицах молярной концентрации) и т. п.²⁾. Подобные элементы, характеризующиеся тождеством физических и химических свойств при неодинаковом атомном весе, Содди назвал *изотопами*. С изотопией элементов часто приходится сталкиваться при исследовании радиоактивных веществ. Тождественные по своим химическим и физическим свойствам изотопы могут различаться в радиохимическом отношении. Может быть приведен следующий пример, иллюстрирующий распространенность изотопии у радиоактивных элементов. Так, кроме обычного свинца (ат. вес 207,2) и уранового свинца (ат. вес 206,0) известен еще торитовый свинец (ат. вес 207,9) — конечный продукт распада тория. Кроме того, изотопами свинца являются промежуточные продукты распада урана и тория, а именно RaB, RaD, ThB, которые обладают радиоактивными свойствами. Изотопами висмута являются ThC, RaC, RaE и т. д. По предложению Фаянса³⁾, каждая группа изотопических, а, следовательно, аналитически неразделимых элементов называется *плеядой*.

Понятие изотопии за последние годы приобрело огромное значение после того как Астону⁴⁾ удалось показать на опыте, что очень большое число обычных нерадиоактивных элементов (и в том числе элементов с небольшим атомным весом) состоит из смеси изотопов различного атомного веса. Уже до Астона было выяснено, что свинец, находимый в минералах, одновременно содержащих уран и торий, представляет собой смесь уранового и торитового свинца, т. е. двух изотопов. Астон подверг элементу разработанному им электромагнитному анализу, принцип которого заключается в том, что исследуемый элемент в виде каналовых лучей, т. е. положительно заряженных, прямолинейно распространяющихся газовых частиц, пропускается через комбинированное электрическое и магнитное поле. Если все атомы элемента обладают одинаковой массой, то при одной и той же величине заряда все каналовые лучи претерпевают одинаковое отклонение. Если же мы имеем атомы различной массы, то в тех же условиях наблюдается расщепление пучка каналовых лучей.

¹⁾ Paneth, Ph. Ch. 91, 171 (1916); Naturwissenschaften 8, 939 (1920).

²⁾ Повидимому наблюдаются небольшие различия в спектрах.

³⁾ K. Fajans, C., 1913, II, 560.

⁴⁾ F. W. Aston, Nature 104, 393 (1919); 105, 547 (1920); Phil. Mag. (6) 38, 707 (1920); (6) 40, 628 (1920) и т. д.; C. 1920, III, 171, 781; 1921, I, 597; 1921, III, 447, 578, 701, 1150, 1394, 1495; 1922, I, 239; F. W. Aston и R. H. Fowler, C. 1922, I, 1314 (масс-спектрограф).

Таким образом, Астону удалось получить *спектры массы* целого ряда элементов, на основании которых оказалось возможным вычислить атомные веса отдельных компонентов. Усовершенствованный масс-спектрограф Астона позволяет определять атомные веса изотопов с точностью до $0,01\%$.

С 1928 г., кроме метода Астона, стали пользоваться для определения массы и относительного содержания отдельных изотопов в смеси также методом изучения полосатых молекулярных спектров. Этот метод еще значительно чувствительнее метода Астона. Он позволил обнаружить изотопию даже у таких элементов, которые при исследовании по Астону казались однородными, в частности у кислорода, углерода, азота и даже водорода. В настоящее время мы можем подразделить все известные элементы на две большие группы: 1) *чистые* элементы, которые состоят только из одного сорта атомов, и 2) *смешанные* элементы, которые состоят из нескольких сортов атомов, идентичных по химическим свойствам, но различающихся по атомному весу. При этом надо отметить, что число чистых элементов убывает с каждым годом: на 1 января 1927 г. количество однородных (чистых) элементов составляло $43,6\%$ от всего количества изученных в этом отношении элементов, а на 1 января 1933 г. — всего $27,7\%$. На 1 января 1936 г. известны всего лишь 21 элемент, для которых еще не обнаружены изотопы.

Раньше полагали, что наличие у элемента атомного веса, выражающегося целым числом или очень мало отличающегося от целого числа, является аргументом в пользу его однородности или „чистоты“. Астон даже выразил это воззрение правилом, высказанным в 1923 г.: атомные веса отдельных изотопов выражаются целыми числами. Дальнейшие исследования, однако, опровергли это правило.

Применение усовершенствованного масс-спектрографа показало, что ни один изотоп не обладает целым атомным весом. Все атомные веса — дробные (кроме одного только фтора, имеющего атомный вес равный 19,0000). Наиболее точные данные относительно атомных весов ряда однородных элементов и изотопов плеяд сопоставлены в прилагаемой таблице. Атомные веса выражены в кислородных единицах, т. е. атомный вес кислорода принят равным 16.

С другой стороны, некоторые элементы, обладающие практически целыми атомными весами, все же оказались состоящими из изотопов, например, хром (ат. в. = 52,01) и молибден (ат. в. = 96,0). Оба эти элемента оказались плеядами, состоящими в случае хрома из четырех, а в случае молибдена из семи изотопов. Точно так же была обнаружена изотопия кислорода (три изотопа), азота (два изотопа), углерода (два изотопа) и, наконец, даже водорода (три изотопа). Таким образом, было показано, что наличие атомного веса, выраженного целым числом, еще не доказывает отсутствия у данного элемента изотопии.

В связи с явлениями изотопии возникает целый ряд принципиально интересных вопросов, из которых мы считаем необходимым отметить следующие: 1) чем объясняется уклонение атомных весов изотопов от целых чисел, 2) чем обусловлено различие изотопов, 3) постоянно ли относительное содержание изотопов в каждом элементе, 4) возможно ли, и если

Таблица изотопов ¹⁾

№№	Элемент	Символ	Масса изотопов	%-ное содержание изотопа	Ат. веса изотопов	Ат. веса по O = 16	
						по изотопам	по интернац. табл.
0	Нейтрон	N	1	—	1,0085	—	—
1	Водород	H	1	99,98	1,00807	} 1,00805	} 1,0078
	"	(D)	2	0,02	2,01423		
	"	(T)	3	10 ⁻⁷	3,01610		
2	Гелий	He	3	—	3,01699	} —	} —
	"	He	4	100	4,00336		
3	Литий	Li	6	7,9	6,01614	} 6,9364	} 6,940
	"	Li	7	92,1	7,01694		
4	Бериллий	(Be)	(8)	(ок. 0,05)	—	} —	} —
	"	Be	9	99,95	9,0135		
	"	(Be)	(10)	(—)	—		
5	Бор	B	10	20,6	10,0146	} 10,803	} 10,82
	"	B	11	79,4	11,0111		
6	Углерод	C	12	99,0	12,0037	} 12,011	} 12,00
	"	C	13	ок. 1	13,0069		
7	Азот	N	14	99,7	14,0076	} 14,0075	} 14,008
	"	N	15	0,3	15,0053		
8	Кислород	O	16	99,8	16,0000	} 16,0000	} 16,0000
	"	O	17	0,03	17,0040		
	"	O	18	0,16	18,0065		
9	Фтор	F	19	100	19,0000	18,996	19,000
10	Неон	Ne	20	90,0	19,9967	} 20,189	} 20,183
	"	Ne	21	0,27	—		
	"	Ne	22	9,73	21,9947		
11	Натрий	Na	23	—	—	—	22,997
12	Магний	Mg	24	[ок. 78]	—	—	} 24,32
	"	Mg	25	[ок. 11]	—	—	
	"	Mg	26	[ок. 11]	—	—	
13	Алюминий	Al	27	—	—	—	26,97
14	Кремний	Si	28	89,6	} 28,122	} 28,122	} 28,06
	"	Si	29	6,2			
	"	Si	30	4,2			
15	Фосфор	P	31	100	30,9825	30,976	31,02
16	Сера	S	32	[ок. 97]	—	—	—
	"	S	33	[ок. 0,8]	—	—	32,06
	"	S	34	[ок. 2,2]	—	—	—
17	Хлор	Cl	35	ок. 75	34,983	—	—
	"	Cl	37	ок. 25	36,980	—	35,457

¹⁾ Otto Hahn, B., Abt. A (Vereinsnachrichten) 69, [2], 14 (1936).

(Продолжение таблицы)

№№	Элемент	Сим-вол	Масса изотопов	0/0-ное содержание изотопа	Ат. веса изотопов	Ат. веса по O = 16	
						по изотопам	по интернац. табл.
18	Аргон	A	36	0,330	(35,976)	39,948	39,944
	"	A	38	0,05	—		
	"	A	40	99,62	39,971		
19	Калий	K	39	93,4	—	39,096	39,096
	"	K	40	0,01	—		
	"	K	41	6,6	—		
20	Кальций	Ca	40	96,76	40,076	40,08	40,08
	"	Ca	42	0,77			
	"	Ca	43	0,17			
	"	Ca	44	2,30			
21	Скандий	Sc	45	100	—	44,96	45,10
22	Титан	Ti	46	8,5	—	47,91	47,90
	"	Ti	47	7,8	—		
	"	Ti	48	78,3	—		
	"	Ti	49	5,5	—		
	"	Ti	50	6,9	—		
23	Ванадий	V	51	—	—	—	50,95
24	Хром	Cr	50	4,9	—	52,005	52,01
	"	Cr	52	81,6	51,948		
	"	Cr	53	10,4	—		
	"	Cr	54	3,1	—		
25	Марганец	Mn	55	—	—	—	54,93
26	Железо	Fe	54	6,5	55,84	55,84	55,84
	"	Fe	56	90,7			
	"	Fe	57	2,8			
27	Кобальт	Co	59	—	—	—	58,94
28	Никкель	Ni	58	67,5	57,942	58,68	58,69
	"	Ni	60	27,0	—		
	"	Ni	61	1,7	—		
	"	Ni	62	3,8	—		
29	Медь	Cu	63	[ок. 70] [ок. 30]	—	—	63,57
	"	Cu	65		—	—	
30	Цинк	(Zn)	(63)	—	63,937	65,327	65,38
	"	Zn	64	50,4			
	"	(Zn)	(65)	—			
	"	Zn	66	27,2			
	"	Zn	67	4,2			
	"	Zn	68	17,8			
	"	Zn	70	0,4			
31	Галлий	Ga	69	61,5	—	69,71	69,72
	"	Ga	71	38,5	—		
32	Германий	Ge	70	21,2	—	72,57	72,60
	"	Ge	72	27,3	—		
	"	Ge	73	7,9	—		

(Продолжение таблицы)

№	Элементы	Символ	Масса изотопов	0/0-ное содержание изотопа	Ат. веса изотопов	Ат. веса по О = 16	
						по изотопам	по интернац. табл.
	Германий	Ge	74	37,1	—	72,57	72,60
	„	Ge	76	6,5	—		
33	Мышьяк	As	75	100	74,934	74,918	74,91
34	Селен	Se	74	0,9	—	78,95	78,96
	„	Se	76	9,5	—		
	„	Se	77	8,3	—		
	„	Se	78	24,0	(77,938)		
	„	Se	80	48,0	79,941		
	„	Se	82	9,3	—		
35	Бром	Br	79	50,0	78,929	79,910	79,916
	„	Br	81	50,0	80,926		
36	Криптон	Kr	78	0,42	77,926	83,76	83,7
	„	Kr	80	2,45	79,926		
	„	Kr	82	11,79	81,927		
	„	Kr	83	11,79	82,927		
	„	Kr	84	56,85	83,928		
	„	Kr	86	16,70	85,929		
37	Рубидий	Rb	85	72,7	—	85,46	85,44
	„	Rb	87	27,3	—		
38	Стронций	Sr	86	10	—	87,64	87,63
	„	Sr	87	6,6	—		
	„	Sr	88	83,4	—		
39	Иттрий	Y	89	—	—	—	88,92
40	Циркон	Zr	90	48	—	91,24	91,22
	„	Zr	91	11,5	—		
	„	Zr	92	22	—		
	„	Zr	94	17	—		
	„	Zr	96	1,5	—		
41	Ниобий	Nb	93	100	92,926	92,90	92,91
42	Молибден	Mo	92	14,2	—	95,96	96,0
	„	Mo	94	10,0	—		
	„	Mo	95	15,5	—		
	„	Mo	96	17,8	—		
	„	Mo	97	9,6	—		
	„	Mo	98	23,0	(97,946)		
	„	Mo	100	9,8	99,945		
44	Рутений	Ru	96	5	—	101,1	101,7
	„	(Ru)	(98)	—	—		
	„	Ru	99	12	—		
	„	Ru	100	14	—		
	„	Ru	101	22	—		
	„	Ru	102	30	—		
45	Родий	Rh	104	17	—	102,92	102,91
	„	Rh	103	100	—		

(Продолжение таблицы)

№№	Элемент	Сим-вол	Масса изотопов	‰-ное содержание изотопа	Ат. веса изотопов	Ат. веса по O = 16	
						по изотопам	по интернац. табл.
46	Палладий	Pd	102	c	—	—	106,7
	"	Pd	104	a	—		
	"	Pd	105	a	—		
	"	Pd	106	a	—		
	"	Pd	108	a	—		
	"	Pd	110	b	—		
47	Серебро	Ag	107	52,5	}	107,87	107,880
	"	Ag	109	47,5			
48	Кадмий	Cd	106	1,5	}	112,2	112,41
	"	Cd	108	1,0			
	"	Cd	110	15,2			
	"	Cd	111	15,2			
	"	Cd	112	21,8			
	"	Cd	113	14,9			
	"	Cd	114	23,7			
	"	Cd	115	0,8			
	"	Cd	116	5,9			
	"	(Cd)	(118)	—			
49	Индий	In	113	4,5	}	114,80	114,76
	"	In	115	95,5			
50	Олово	Sn	112	1,07	}	118,70	118,70
	"	Sn	114	0,74			
	"	Sn	115	0,44			
	"	Sn	116	14,19			
	"	Sn	117	9,81			
	"	Sn	118	21,48			
	"	Sn	119	11,02			
	"	Sn	120	27,04			
	"	Sn	121	2,96			
	"	Sn	122	5,03			
	"	Sn	124	6,19			
51	Сурьма	Sb	121	56	}	121,78	121,76
	"	Sb	123	44			
52	Теллур	Te	122	2,9	}	127,58	127,61
	"	Te	123	1,6			
	"	Te	124	4,5			
	"	Te	125	6,0			
	"	Te	126	19,0			
	"	(Te)	(127)	—			
	"	Te	128	32,8			
	"	Te	130	33,1			
53	Йод	J	127	100	126,932	126,904	126,92
54	Ксенон	X	124	0,08	}	131,3	131,3
	"	X	126	0,08			
	"	X	128	2,30			

(Продолжение таблицы)

№№	Элемент	Сим-вол	Масса изотопов	0/0-ное содержание изотопа	Ат. веса изотопов	Ат. веса по О = 16	
						по изотопам	по интерн. табл.
	Ксенон	X	129	27,13	—	131,125	131,3
	„	X	130	4,18	—		
	„	X	131	20,67	—		
	„	X	132	26,45	—		
	„	X	134	10,31	133,929		
	„	X	136	8,79	—		
55	Цезий	Cs	133	100	132,933	132,90	132,91
56	Барий	Ba	135	5,9	—	137,43	137,36
	„	Ba	136	8,9	—		
	„	Ba	137	11,1	—		
	„	Ba	138	74,1	137,916		
57	Лантан	La	139	100	—	138,91	138,92
58	Церий	Ce	140	89	—	140,13	140,13
	„	Ce	142	11	—		
59	Празеодим	Pr	141	100	—	140,91	140,92
60	Неодим	Nd	142	36	—	143,5	144,27
	„	Nd	143	11	—		
	„	Nd	144	30	—		
	„	Nd	145	5	—		
	„	Nd	146	18	—		
62	Самарий	Sm	144	3	—	150,1	150,43
	„	Sm	147	17	—		
	„	Sm	148	14	—		
	„	Sm	149	15	—		
	„	Sm	150	5	—		
	„	Sm	152	26	—		
	„	Sm	154	20	—		
63	Европий	Eu	151	50,6	—	151,90	152,0
	„	Eu	153	49,4	—		
64	Гадолиний	Gd	155	21	—	156,9	157,3
	„	Gd	156	23	—		
	„	Gd	157	17	—		
	„	Gd	158	23	—		
	„	Gd	160	16	—		
65	Тербий	Tb	159	100	—	158,19	159,2
66	Диспрозий	Dy	161	22	—	162,5	162,46
	„	Dy	162	25	—		
	„	Dy	163	25	—		
	„	Dy	164	28	—		
67	Гольмий	Ho	165	100	—	164,91	163,5
68	Эрбий	Er	166	36	—	167,15	167,64
	„	Er	167	24	—		
	„	Er	168	30	—		
	„	Er	170	10	—		

(Продолжение таблицы)

№№	Элемент	Сим-вол	Масса изото-пов	‰-ное содержание изотопа	Ат. веса изото-пов	Ат. веса по O = 16	
						по изото-пам	по интер-нац. табл.
69	Тулий	Tu	169	100	—	168,91	169,4
70	Иттербий	Yb	171	9	—	173,2	173,04
	"	Yb	172	24	—		
	"	Yb	173	17	—		
	"	Yb	174	38	—		
	"	Yb	176	12	—	174,91	175,0
71	Кассиопей	Ср	175	100	—		
72	Гафний	Hf	176	5	—	178,4	178,6
	"	Hf	177	19	—		
	"	Hf	178	28	—		
	"	Hf	179	18	—		
	"	Hf	180	30	—	180,89	181,4
73	Тантал	Ta	181	100	180,928		
74	Вольфрам	W	182	22,6	—	183,94	184,0
	"	W	183	17,3	—		
	"	W	184	30,2	(184,0)		
	"	W	186	29,9	—		
75	Рений	Re	185	38,2	—	186,2	186,31
	"	Re	187	61,8	186,981		
76	Осмий	Os	186	1,0	—	190,30	191,5
	"	Os	187	0,6	—		
	"	Os	188	13,4	—		
	"	Os	189	17,4	—		
	"	Os	190	25,1	189,98		
	"	Os	192	42,5	191,98	меньше 103	193,1
77	Иридий	Ir	191	ок. 33	—		
	"	Ir	193	ок. 67	—	195,23	195,23
78	Платина	Pt	192	d	—		
	"	Pt	194	b	—		
	"	Pt	195	a	—		
	"	Pt	196	a	—		
	"	Pt	198	c	—	197,2	197,2
79	Золото	Au	197	100	—		
80	Ртуть	Hg	196	0,10	—	200,60	200,61
	"	Hg	197	ок. 0,01	—		
	"	Hg	198	9,89	—		
	"	Hg	199	16,45	—		
	"	Hg	200	23,77	200,016		
	"	Hg	201	13,67	—		
	"	Hg	202	29,27	—		
	"	Hg	203	ок. 0,006	—		
	"	Hg	204	8,85	—	204,41	204,39
81	Таллий	Tl	203	29,4	203,037		
	"	Tl	205	70,6	205,037		

(Продолжение таблицы)

№№	Элемент	Сим-вол	Масса изотопов	0/0-ное содержание изотопа	Ат. веса изотопов	Ат. веса по O = 16	
						по изотопам	по интернац. табл.
82	Свинец	(Pb)	(203)	—	—	207,15	207,22
	„	Pb	204	1,52	—		
	„	(Pb)	(205)	—	—		
	„	Pb	206	28,03	—		
	„	Pb	207	20,40	—		
	„	Pb	208	50,05	—		
	„	(Pb)	(209)	—	—	—	209,00
	„	(Pb)	(210)	—	—		
83	Висмут	Bi	209	100	—	—	209,00
90	Торий	Th	232	—	—	—	232,12
92	Уран	U	235	< 1	—	—	238,14
	„	U	238	> 99	—	—	

возможно, то каким путем добиться разделения изотопов, образующих в смеси данный элемент, и, наконец, 5) как отражается явление изотопии на наших представлениях о химическом соединении?

1) Основной причиной отклонения от целых чисел является то обстоятельство, что, во-первых, веса простейших структурных единиц, из которых построены атомы, т. е. протонов и электронов, не выражаются целыми числами, если относить их к кислородной единице, а, во-вторых, к химии *атома*, противопоставляемой здесь обычной химии *атомов*, не приложим классический закон сохранения массы. Если применительно к обычным химическим процессам мы можем утверждать, что вес продуктов реакции равен весу исходных веществ, и пренебрегать, таким образом, релятивистской поправкой Эйнштейна, то к процессам синтеза атомов из простейших составных частей эту поправку применять уже необходимо, ибо мы здесь имеем дело с энергетическими эффектами совершенно иного по сравнению с обычными химическими реакциями порядка.

Поправка Эйнштейна выражается соотношением:

$$\Delta m = \frac{E}{c^2},$$

где Δm — изменение массы интересующей нас системы, E — энергетический эффект в эргах, а c — скорость света в см/сек.

Обычные реакции сопровождаются выделением или поглощением сравнительно небольших количеств энергии, так что соответствующее изменение массы должно быть очень невелико (порядка 10^{-8} г при реагировании грамм-молекулярных количеств).

Между тем, реакции синтеза атомов должны, судя по обратному явлению — радиоактивному распаду или по количеству энергии, требуемому для разложения атома, сопровождаться громадными энергетическими эффектами, при чем это должно соответственно отражаться и на массе ко-

нечной системы по сравнению с массой первоначальной системы. В связи с этим представляется совершенно естественным, что масса ядра атома, вообще говоря, может отличаться от суммы масс протонов и электронов, образующих данное ядро (мы в данном случае даже не касаемся вопроса о том, что масса электрона кроме того еще зависит от скорости движения и, следовательно, в свою очередь может в разных условиях принимать различные значения).

Если взять конкретный пример атома гелия, который состоит из четырех протонов и четырех электронов (два планетарных электрона и два цементирующих, или внутриядерных), то он должен был бы иметь атомный вес, равный $4 \cdot 1,0078 = 4,0312$.

На самом же деле атомный вес гелия равен 4,0022, т. е. при образовании гелия из водорода происходит потеря массы в 0,0290 кислородной единицы, что соответствует выделению $6 \cdot 10^{11}$ кал на 1 грамм-атом гелия.

Нестрогая применимость закона сохранения массы к процессам, связанным с образованием и разложением атомов, а также вытекающая из теории относительности зависимость массы движущихся тел от их скорости и объясняют нам принципиальную ложность пути, которым шли химики XIX века при попытках экспериментальной проверки гениальной догадки Прюта.

2) Различие изотопов обусловлено неодинаковым составом атомного ядра при сохранении того же положительного заряда, а, следовательно, и того же количества планетарных электронов.

В соответствии с идеями, развиваемыми в предлагаемой книге, мы можем предполагать, что помимо изотопов, различающихся по составу ядра, а следовательно и по массе, и тем самым поддающихся масс-спектрографическому анализу, впоследствии смогут быть обнаружены также особые изотопы — изомеры, различающиеся уже не составом, а строением ядра, т. е. неодинаковым взаимным расположением структурных элементов ядра. Соответствующая мысль была высказана акад. В. А. Плотниковым¹⁾. Пока у нас, однако, нет экспериментального подхода к решению этого вопроса.

3) За исключением осуществляемого уже в природе разделения изотопов свинца, другие элементы, по имеющимся пока данным, представляют собою смеси с постоянным относительным содержанием отдельных изотопов. Причина этого постоянного соотношения изотопов в смеси пока не может считаться выясненной.

4) Полное разделение изотопов наблюдается только в случае уранового и ториевого свинца. Что же касается изотопов других нерадиоактивных элементов, то разделение их принципиально возможно, если пользоваться какими-либо физическими свойствами, находящимися в функциональной зависимости от массы, например, скоростью диффузии и некоторыми другими. Произведенные в этом направлении попытки Брэнстеда и Гевеши привели к разделению HCl и ртути на фракции, обогащенные более легкими и соответственно более тяжелыми изотопами. Все же достигнутая степень обогащения пока не велика²⁾.

¹⁾ В. А. Плотников, Журн. Хим. Общ. 60, 209 (1928).

²⁾ Brönsted и Hevesy, Ph. Ch. 99, 189 (1921) и Nature 107, 619 (1921)

В самое последнее время американским химикам Уошберну и Льюису удалось осуществить с помощью электролиза воды разделение изотопов водорода.

В частности, удалось приготовить так называемую *тяжелую* воду, имеющую состав $(\text{H}^2)_2\text{O}$ или D_2O , где $\text{D}=\text{H}^2$ (изотоп водорода с ат. весом, равным 2). Это открытие следует признать одним из крупнейших событий в химии за последние годы. Оказалось, между прочим, что тяжелая вода отличается от обычной воды целым рядом физических, химических и физиологических свойств, так что укоренившееся представление о том, что изотопы не различаются по химическим свойствам, в данном случае не оправдывается на опыте.

Путем действия тяжелой водой на раскаленное железо удалось получить в чистом виде и сам *тяжелый водород*, или *дейтерий*. Открытие и получение дейтерия открывает перед химией широчайшие перспективы в смысле синтеза множества новых видоизменений давно известных водородсодержащих соединений.

5) Поскольку соединения представляют собой продукты сочетания элементов, естественно, что явление изотопии не может не отразиться и на понятии *химическое соединение*. Действительно, поскольку, например, элемент хлор состоит из двух изотопов с атомными весами, близкими к 35 и 37, обыкновенный хлористый натрий NaCl состоит из химически (но не физически!) нераздельной смеси NaCl_{35} и NaCl_{37} . Но это еще сравнительно простой случай, потому что возможное число комбинаций очень невелико. Если же взять, например, SnCl_4 , то здесь химически-индивидуальное мономолекулярное вещество состоит уже из смеси 33 отдельных разновидностей¹⁾. С усложнением молекулы число „изомеров“ очень быстро растет. Так, если верны новейшие данные относительно изотопии кислорода (O_{16} , O_{17} и O_{18}), то, принимая во внимание изотопию серы, мы без труда найдем, что число различных видоизменений иона SO_4 составит 45, а число молекул SnSO_4 достигает внушительной цифры 495! (Подсчеты мон. А. Г.).

То же самое относится и к молекулам смешанных элементов. Так, в кислороде, наряду с молекулами $\text{O}_{16}\text{O}_{16}$, должны в небольшом количестве присутствовать также молекулы: $\text{O}_{16}\text{O}_{17}$, $\text{O}_{16}\text{O}_{18}$, $\text{O}_{17}\text{O}_{17}$, $\text{O}_{17}\text{O}_{18}$ и т. п.

В свете учения об изотопии закон постоянства состава приобретает значение статистического закона, действительного постольку, поскольку в природе относительное содержание изотопов в смеси оказывается постоянным.

Только что приведенные данные относительно тяжелой воды показывают, что все высказанные в свое время соображения относительно новых — „изотопических“ — изомеров уже начинают реально претворяться в жизнь.

В. СИСТЕМАТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Из самого факта существования изотопов с несомненностью следует, что старое воззрение, согласно которому свойства элемента определяются величиной его атомного веса, не может быть принимаемо без ограниче-

¹⁾ [При этих расчетах еще не был принят во внимание третий изотоп хлора с ат. в. 39. *Ред.*].

ний. То же обстоятельство, что в общем и целом элементы удовлетворительно поддаются размещению в периодическую систему, обусловлено тем, что в общем случае атомные веса симбатны атомным порядковым числам, которые и определяют в конечном счете положение элементов в упомянутой системе. Введением понятия атомного порядкового числа мы обязаны Мозелею ¹⁾, автору замечательной работы по изучению высокочастотных (рентгеновских) спектров элементов.

Если поместить на антикатод рентгеновской трубки исследуемый элемент (или какое-нибудь из его соединений) и направить на него поток катодных лучей, то возникает электромагнитное излучение, характеризующееся очень малой длиной волны, или, иными словами, так называемые *рентгеновы лучи*. Это излучение можно разложить в спектр по методам, разработанным Лауэ и Брэггами. Таким образом и могут быть получены высокочастотные спектры различных элементов.

Рентгеновские спектры отдельных элементов состоят из ряда линий, при чем каждой линии какого-нибудь одного элемента соответствует совершенно определенная линия другого элемента. По Мозелею, корни квадратные из частот колебаний соответствующих друг другу линий разных элементов представляют линейную функцию ряда последовательных целых чисел, при чем для каждого элемента получается некоторое совершенно определенное число, называемое *атомным порядковым числом* (или атомным номером). Если нанести порядковые числа по оси абсцисс, а корни квадратные из частот колебаний, или лучше величины $10^{-8} \sqrt{\nu}$, по оси ординат, то получается прямая линия. Если обозначить числа колебаний соответственных линий отдельных элементов через ν , а порядковые числа через N , то мы получим следующую простую зависимость:

$$\sqrt{\nu} = c(N - a),$$

где a и c — константы.

Вместо N нужно подставлять отдельные последовательные члены ряда целых чисел. Константы a и c можно выразить таким образом, что для водорода $N=1$. Тогда элементу с наибольшим атомным весом, урану, соответствует порядковое число $N=92$. Все остальные элементы, располагающиеся в промежутке между водородом (ат. вес = 1,0078) и ураном (ат. вес = 238,14), имеют порядковые числа от 1 до 92. При этом особенно важным является то обстоятельство, что изотопы, т. е. компоненты смешанных элементов, имеют одно и то же порядковое число.

Если расположить теперь элементы в порядке возрастающих порядковых чисел, то мы увидим, что пока еще не открыты с достаточной достоверностью элементы 85 и 87 ²⁾. Основываясь на закономерности, открытой Мозелеем, мы можем теперь с полной уверенностью устанавливать число еще не открытых элементов или плеяд. Однако, закон Мозелея не может дать никаких указаний относительно числа изотопов, из которых может состоять каждый данный элемент.

¹⁾ H. G. J. Moseley, C. 1914, I, 448. 1869.

²⁾ [Повидимому сюда же должен быть отнесен и элемент № 61. *Ред.*].

Далее мы найдем, что в общем возрастание атомного веса идет параллельно возрастанию порядкового числа. Исключение составляют только три пары элементов, а именно кобальт — никкель, аргон — калий и теллур — иод, т. е. как раз те элементы, размещение которых в периодической системе наталкивается на затруднения.

Самым важным, однако, является то, что свойства элементов находятся в периодической зависимости от порядкового числа, при чем по мере роста порядковых чисел сначала наблюдается постепенное изменение данного свойства, а затем через некоторое определенное число элементов имеет место резкий скачок и появление свойств элементов аналогов.

Это обстоятельство и обуславливает возможность размещения элементов в естественную систему, расположенную таким образом, что в вертикальных столбцах друг под другом находятся родственные по свойствам элементы, образующие естественные семейства, а вдоль горизонтальных рядов, по мере перемещения слева направо, имеет место скачкообразное, но вполне закономерное изменение свойств. Симбатный ход порядковых чисел и атомных весов объясняет то, что периодическая система элементов могла быть дана Д. И. Менделеевым и Лотаром Мейером еще до установления понятия порядкового числа. Основанная на порядковых числах периодическая система совершеннее старой, ибо она справляется с теми трудностями, которые стояли на пути прежней системы, а именно с размещением уже упоминавшихся элементов кобальта и никкеля, аргона и калия и теллура и иода.

Как известно, существует много форм периодической системы. В зависимости от того, желательно ли осветить только наиболее характерные свойства элементов или же затронуть закономерности второго порядка, можно воспользоваться тем или иным способом выражения периодического закона. В этой книге мы будем придерживаться того способа изображения системы, который был впервые предложен Альфредом Вернером¹⁾. Изменения, которые пришлось внести в таблицу Вернера, обусловлены успехами химии за последние годы. В качестве примечания к таблице надо указать, что для каждого элемента приведено наряду с атомным весом также и порядковое число; из изотопов радиоактивных элементов представлен только один представитель, обладающий наибольшей продолжительностью жизни. Для смешанных элементов указан средний атомный вес, атомные веса отдельных изотопов не упоминаются.

Естественная система элементов состоит из нескольких периодов различной длины. Первый период состоит всего из двух элементов (водорода и гелия). Затем следуют два „малых“ периода, состоящих каждый из 8 элементов (литиевый и натриевый периоды). Далее идут два „больших“ периода, калиевый и рубидиевый, содержащие по 18 элементов и, затем, самый большой период, заключающий 32 элемента²⁾, в том числе все редкоземельные металлы, из которых каждый характеризуется (как и все другие

¹⁾ А. Werner, В. 38, 914, 2022 (1905).

²⁾ Вернер уже в 1905 году считал, что цезиевый период очень велик и что редкоземельные элементы должны быть включены в него в качестве равноправных членов периода. Число членов цезиевого периода он почти правильно считал равным 33.

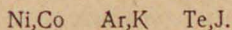
элементы) определенным порядковым числом. Так как редкоземельные элементы не имеют аналогов в других периодах, то во избежание внесения осложнений в изображение системы целесообразно разместить их отдельно от других. Система завершается началом седьмого периода, первым известным представителем которого является радий; все пока известные члены седьмого периода представляют собою радиоактивные элементы.

Число членов в отдельных периодах растет по мере увеличения атомного веса элементов. Оно подчинено весьма простому закону, который был высказан еще Ридбергом. Этот закон выражается формулой $Z = 2n^2$, где Z число элементов (или плеяд) в отдельных периодах, а n ряд последовательных целых чисел от 1 до 4:

He - период:	$Z = 2 \cdot 1^2 = 2$
Li- и Na - периоды:	$Z = 2 \cdot 2^2 = 8$
K- и Rb - периоды:	$Z = 2 \cdot 3^2 = 18$
Cs - период:	$Z = 2 \cdot 4^2 = 32$

Мы еще раз приведем краткое сопоставление тех преимуществ, которые дает систематизирование элементов на основе атомного порядкового числа (не атомного веса).

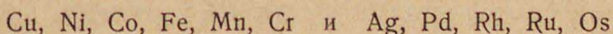
1. Отпадают недоразумения с размещением в системе трех пар элементов, а именно:



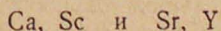
2. Размещение в системе изотопов не наталкивается на какие бы то ни было затруднения, ибо всем изотопам присуще одно и то же порядковое число. Каждая плеяда занимает в системе определенное место.

3. Редкоземельные элементы оказываются нормальными членами цезиевого периода. Число их строго ограничено (до введения порядковых чисел у нас вообще не было никаких критериев для определения числа могущих существовать редкоземельных элементов); нехватает, вероятно, еще только одного редкоземельного металла с порядковым номером 61.

Постепенное удлинение отдельных периодов объясняется, по Вернеру, тем, что большие периоды произошли из малых путем включения ряда элементов, обладающих промежуточными свойствами по отношению к начальному и конечному членам ряда, между которыми они вдвинулись. Эти как бы „вторичные“ элементы представляют собой нечто вроде вариаций на тему крайних членов ряда. Из совокупности элементов 4-го и 5-го периода одни, а именно:



скорее должны быть рассматриваемы как отдельные варианты металлических свойств, представляемых цинком, между тем как другие:



по ряду свойств, в частности по сильно-основному характеру гидрата окиси, стоят ближе к калию. Различие этих двух групп элементов состоит еще в том, что большинство элементов сперва упомянутой группы встре-

чается в природе в самородном состоянии, между тем как представители второй группы встречаются только в окисленном состоянии.

Промежуточный характер свойств „вдвинувшихся“ элементов по отношению к свойствам калия, с одной стороны, и цинка и галлия — с другой, между прочим проявляется еще в том, что элементы, ближе стоящие к цинку и галлию, дают, будучи в двух- или в трехвалентном состоянии, соединения такого же типа, как цинк или галлий. Так, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni образуют изоморфные сульфаты $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и изоморфные двойные сульфаты $\text{Me}^{\text{II}}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir в трехвалентном состоянии дают изоморфную группу квасцов общей формулы $\text{Me}^{\text{III}}\text{K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Стоящие ближе к калию Ca, Sc, Sr, Y не обнаруживают подобных свойств, но зато их соли во многом аналогичны солям калия, лития и натрия. Достоинство быть отмеченным то обстоятельство, что максимальная валентность „вдвинутых“ элементов обнаруживает такую же периодичность, как и валентность элементов малых периодов. Этим и обусловлено сходство состава высших типов соединений „вдвинутых“ элементов и элементов малых периодов, которое приводит к наличию уже давно отмечавшихся случаев изоморфизма (хроматы и сульфаты, перманганаты и перхлораты и т. п.). В обычной форме периодической системы эти правильности подчеркиваются выделением так называемых побочных подгрупп. Однако, побочные подгруппы только затемняют картину периодической системы, приводят к неправильным заключениям о свойствах отдельных элементов и, наконец, самый состав их далеко не является однозначным.

Обычно побочные подгруппы формируются таким образом, что из группы элементов Au, Hg, Tl, Pb, Bi, расположенных в порядке возрастания атомных порядковых чисел, золото причисляют к группе щелочных металлов, ртуть — к щелочноземельным металлам, а таллий — к редкоземельным металлам группы скандия и т. д. Однако, с таким же правом можно было бы отнести таллий к группе щелочных металлов, свинец — к щелочноземельным и висмут — к группе скандия. Опорой такого подразделения могло бы служить то обстоятельство, что одновалентный таллий может замещать щелочные металлы в квасцах, что галогениды свинца, на подобие соответствующих соединений щелочноземельных металлов, образуют с аммиаком окто-аммиакаты, а висмут дает двойные нитраты, по составу аналогичные и изоморфные с соответствующими соединениями редкоземельных элементов.

Г. ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ¹⁾

Наши сегодняшние воззрения на строение атома в основном опираются на идеи и данные Рёзерфорда и Бора. Рёзерфорд искал объяснения явлений, связанных с пробегом α -лучей через газы, в частности, ограниченной длины пробега, а также наблюдающихся случаев резкого отклонения летящей α -частицы от прямолинейной траектории. Он принял, что атомы состоят из очень маленьких положительно заряженных ядер, вокруг которых на относительно больших расстояниях обращаются отрицательные

¹⁾ Смотри преимущественно A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 2. Aufl. (1920). Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.

электроны. Когда α -частица, которая, по Рёзерфорду, представляет собой положительно заряженное ядро гелия, сталкивается с каким-либо атомом, то в общем случае она пролетит через него, не испытывая заметного отклонения. Если α -частица столкнется с электроном, то этот последний к ней присоединится. Повторение этого процесса приведет к возникновению нейтрального атома гелия и, следовательно, к концу распространения α -излучения. Относительно редко, однако, имеют место и такие случаи, когда α -частица пролетает очень близко от одноименно заряженного ядра атома. Тогда между α -частицей и ядром возникают силы отталкивания, приводящие к отклонению α -частицы от первоначального пути. Таким образом, атомная модель Рёзерфорда действительно позволяет дать довольно простое объяснение особенностей, наблюдаемых при прохождении α -частиц через материю. После того, как Бор связал модель Рёзерфорда с теорией квант Планка, были созданы следующие достаточно определенные представления о строении атома.

Атомы представляют собой миниатюрные планетные системы, в которых роль тяготения играют кулоновские силы притяжения противоположно-заряженных частиц. Каждый атом заключает одно положительное ядро, вокруг которого движется большее или меньшее число электронов. Действующий вовне заряд ядра равен и противоположен по знаку сумме зарядов внешних электронов. Число внешних электронов, вращающихся вокруг ядра, равно порядковому номеру соответствующего элемента. Если, стало быть, порядковый номер (порядковое число) элемента равен N , то это значит, что в атоме данного элемента имеется N периферических электронов, вращающихся вокруг ядра, положительный заряд которого также равен N , принимая за единицу заряда заряд одного электрона. Поэтому можно сказать, что порядковое число элемента равно числу действующих вовне положительных зарядов ядра.

Между планетными и атомными системами, однако, есть и существенная разница. Поскольку дело касается планетных систем, там, насколько пока известно, не наблюдается каких-либо особых орбит, которые принципиально отличались бы от других возможных. Земля могла бы находиться несколькими километрами ближе к солнцу или дальше от солнца без того, чтобы при этом был нарушен какой-нибудь естественный закон. Иначе обстоит дело с электронами. Электроны могут двигаться только по совершенно определенным *квантованным* орбитам. При движении по таким орбитам, в противоречии с требованиями классической электродинамики, не происходит превращения энергии движения в энергию электромагнитного излучения, которое должно было бы повлечь за собой постепенное уменьшение скорости движения электронов и, в конце концов, падение электрона на положительное ядро. Причины подобной особенности „квантованных“ орбит нам пока неизвестны.

Излучение имеет место только тогда, когда электрон перескакивает с одной квантованной орбиты на другую, расположенную ближе к ядру. Излучение отдается квантами, и это обстоятельство обуславливает возникновение спектральных линий определенной длины волны. На основании этих представлений Бор оказался в состоянии теоретически вычислить спектр водорода. В развитие модели Бора Зоммерфельд принял,

что в атоме водорода электрон движется не по кругу, а по эллипсу, в одном из фокусов которого находится положительное ядро, и смог таким образом дать теоретическое истолкование даже тонкой структуре водородных линий.

Относительно строения отдельных атомов необходимо указать, что в атоме водорода вокруг положительного ядра обращается один единственный отрицательный электрон. Ядру атома водорода приписывают радиус порядка 10^{-13} см¹⁾. Когда электрон находится на орбите, ближайшей к ядру, то его расстояние от ядра составляет $0,55 \cdot 10^{-8}$ см. В течение одной секунды электрон делает на этой орбите $6,2 \cdot 10^{15}$ оборотов. Если удалить из водородного атома электрон, то остается положительно заряженное водородное ядро, которое представляет собой не что иное, как водородный ион²⁾. В настоящее время все более склоняются к мысли, что ядро атома водорода идентично с атомом положительного электричества³⁾.

В атоме гелия вокруг дважды заряженного положительного ядра обращаются два отрицательных электрона. Ядра атомов гелия идентичны с α -частицами.

По мере возрастания порядкового числа элементов увеличивается и число внешних электронов. Пределом подобного накопления является атом урана, в котором имеется 92 электрона, вращающихся около ядра с положительным зарядом, равным 92.

Для объяснения периодичности свойств элементов мы должны принять, что вращающиеся вокруг ядра электроны располагаются concentрическими шаровыми слоями (поясами). Начало нового периода, открывающегося щелочным металлом, соответствует началу формирования нового электронного слоя. В атомах водорода и гелия электроны находятся в самом глубоком слое (ближайшем к ядру). Начиная с лития, первого элемента первого малого периода, закладывается фундамент нового электронного слоя, постройка которого заканчивается на неоне (8 внешних электронов). С натрия начинается формирование третьего слоя и т. д. Химизм атомов разных элементов и в частности, их валентность является функцией электронов периферического слоя. Относящиеся сюда подробности будут рассмотрены ниже.

Положительное ядро элементов имеет, вообще говоря, довольно сложную структуру. В ядре разыгрываются радиоактивные явления. Выбрасываемые в процессе радиоактивного распада α -частицы (ядра атома гелия) и β -частицы (электроны) происходят из ядра. Точно также имеют ядерное происхождение и водородные ядра, выбитые Резерфордом из ряда элементов при бомбардировке этих последних α -частицами. Таким образом, составными частями атомных ядер являются положительно заряженные ядра атомов водорода, положительно заряженные ядра атомов гелия и отрицательные электроны. Действующий во вне положительный заряд ядра представляет собой алгебраическую сумму положительных зарядов

¹⁾ [В настоящее время для протона принимают радиус порядка 10^{-13} см. А. Г.].

²⁾ Находящиеся в водном растворе кислот водородные ионы окружены молекулами H_2O .

³⁾ [Это было написано еще до открытия позитронов, А. Г.].

водородных и гелиевых ядер и отрицательных зарядов электронов. Вопрос о том, не слагаются ли гелиевые ядра в свою очередь из водородных ядер и электронов, пока остается открытым.

На основании атомной модели Рёзерфорда-Бора легко поддается объяснению самый факт существования и свойства изотопов. Изотопы характеризуются одним и тем же порядковым числом и, следовательно, обладают одним и тем же числом периферических электронов. Они отличаются друг от друга строением ядер, которые при одной и той же величине положительного заряда могут заключать неодинаковое число H^+ , He^{++} и электронов ¹⁾.

А так как характер движения и прочность связи периферических электронов определяется величиной суммарного заряда ядра и почти не зависит от структуры этого последнего, то естественно, что изотопы обладают почти тождественными внешними электронными слоями, а следовательно (поскольку внешние электроны определяют химические свойства атома), и практически тождественными химическими и физическими свойствами ²⁾.

Легко понятной становится также установленная Фаянсом ³⁾ и Содди ⁴⁾ закономерность радиоактивного распада, известная под именем закона смещения. Этот закон констатирует, что в результате потери радиоактивным элементом α -частицы возникает новый элемент, порядковое число которого на две единицы меньше, чем у исходного элемента, а в результате потери β -частицы (электрона) — элемент с порядковым числом, на единицу превышающим порядковое число исходного элемента. Это явление объясняется тем, что когда радиоэлемент теряет α -частицу, то число положительных зарядов ядра уменьшается на два, а, следовательно, должно соответственно уменьшиться и порядковое число в полном согласии с законом Содди-Фаянса. Если же атомное ядро теряет один электрон, то это обозначает увеличение положительного заряда ядра на одну единицу, а, следовательно, отвечает возникновению элемента с порядковым номером на единицу большим порядкового числа исходного элемента.

[Изложенная в тексте теория Рёзерфорда-Бора не представляет последнего слова науки в рассматриваемой области. Громадный успех, выпавший на долю теории Бора, обусловлен тем, что с помощью удачно выбранной модели атома можно было вычислить целый ряд атомных свойств (прежде всего это относится к закономерностям спектральных серий) и обнаружить блестящее схождение вычисляемых данных с найденными на опыте.

Все же теория Бора не свободна от крупных недостатков. Исследования последних лет показывают, что атом Бора является только моделью, а не реальной механической системой, и все результаты теории Бора

¹⁾ [Одна и та же алгебраическая сумма может быть получена путем различных комбинаций трех составных частей. А. Г.].

²⁾ [В настоящее время на примере водорода показано, что изотопы могут весьма заметно различаться по химическим и физическим свойствам. Весьма вероятно это обусловлено тем, что в случае водорода различие в массе изотопов достигает 100%. А. Г.].

³⁾ K. Fajans, Phys. Ztschr. 14, 136 (1913); B. 46, 422 (1913).

⁴⁾ F. Soddy, Die Chemie der Radioelemente, стр. 61. Leipzig, 1912.

могут быть еще с большей точностью получены из более общих соображений, охватывающих значительно более широкий круг явлений. Эти более общие соображения лежат в основе молодой отрасли науки, называемой волновой механикой, возникшей в 1924 г., когда французский физик де-Бройль привел в связь выражение для энергии материальной частицы с выражением элементарного кванта энергии.

По Эйнштейну, энергия частицы может быть представлена в виде уравнения:

$$E = mc^2,$$

где m — масса частицы, а c — скорость света. С другой стороны, по Планку, энергия имеет атомное строение и подразделяется на кванты.

Считая, что

$$E = mc^2$$

соответствует одному кванту, мы можем написать, что

$$E = h\nu,$$

где h — константа Планка, а ν — некоторая частота колебаний. Приравняв друг другу эти два выражения для энергии, получаем:

$$mc^2 = h\nu,$$

а отсюда

$$\nu = \frac{mc^2}{h}.$$

Следовательно, каждой частице массы m отвечает некоторый колебательный процесс с частотой колебаний, равной ν . При движении частицы мы воспринимаем этот колебательный процесс как волну („фазовая волна“).

Частота колебаний фазовой волны, как видно из приведенной формулы, определенным образом связана с массой частицы, и теоретически установлено, что существует тесная связь между материей и волнами, распространяющимися в пространстве. Каждая частица связана с фазовой волной, которая распространяется вместе с движущейся частицей. Величайшим триумфом современной физики является то обстоятельство, что существование неразрывно связанных с материей фазовых волн нашло подтверждение в опытах Дэвиссона и Джермера, а также других исследователей.

Для таких материальных частиц, как электроны и протоны, были обнаружены явления интерференции и дифракции совершенно так же, как и для обычных световых волн. Возникает вопрос, что же это за колебания, сопровождающие материальные частицы? Что, собственно, колеблется? На этот вопрос современная физика пока не дает ответа. Каждой материальной частице отвечает колебание чего-то, что пока не удалось физически определить.

Но как бы там ни было, существование фазовых волн можно считать доказанным на опыте, и длина волны их оказывается совпадающей с вычисленной на основании теории де-Бройля. К фазовым волнам, как и к волнам вообще, могут быть применяемы обычные уравнения волновой теории,

и, таким образом, получается лежащее в основе всей современной волновой механики знаменитое уравнение Шредингера, которое дает возможность вычислить допустимые значения для энергии системы частиц:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0,$$

где V — потенциальная энергия, E — полная энергия, m — масса частицы, h — константа Планка.

В этом уравнении ψ имеет значение амплитуды¹⁾ фазовой волны, $|\psi|^2$ определяет вероятность нахождения электрона на некотором данном участке рассматриваемой системы.

Мы видим, стало быть, что открытие принципиально важного факта тесной связи, существующей между материей и фазовыми волнами, дает нам в руки новое чрезвычайно мощное орудие, позволяющее вычислять основную характеристику системы материальных частиц, а именно их энергию в различных условиях. Если составить и решить уравнение Шредингера для простейшей материальной системы, а именно для атома водорода, то оказывается, что это уравнение дает имеющие физический смысл решения только для совершенно определенных случаев, отвечающих прежним квантовым орбитам Бора, т. е. стационарным состояниям атома водорода. Разница заключается лишь в том, что определенных орбит может реально и не существовать. Волновая механика Шредингера не рассматривает электрон как точечный заряд. В смысле Шредингера „местонахождение“ электрона в атоме — это лишь максимум плотности заряда электронного облака. В интерпретации Борна-Гейзенберга „местонахождение“ электрона в атоме, определяемое $|\psi|^2$, представляет собой вероятность того, что частица, рассматриваемая обычным образом (не как облако), будет находиться в данном месте. И то и другое воззрение исключает возможность обычного механического описания движения электрона.

Итак, атом Резерфорда-Бора сводится только к модели. Однако, поскольку выводы, сделанные на основании планетарной модели атома, в большинстве пунктов совпадают с выводами, получаемыми при волново-механическом рассмотрении атома, то во многих случаях оказывается вполне возможным использовать планетарную модель как наглядную и удобную рабочую гипотезу. В особенности, это справедливо для учения о валентности в связи с расположением элементов в периодической системе. Для химиков волновая механика имеет исключительное значение, хотя бы уже только потому, что она дает подход к пониманию природы гомеоплярной связи. Гетероплярная связь стала принципиально понятной уже со времени работ Косселя. Гомеоплярная связь стала доступной пониманию после работ Гейтлера и Лондона, произведших на основе уравнения Шредингера полный расчет сил взаимодействия двух водородных атомов, т. е. двух систем, состоящих каждая из протона и электрона.

Этот расчет показывает, что по мере сближения двух водородных атомов между ними имеет место возникновение притяжения, в конечном итоге

¹⁾ Комплексной. А. Г.

приводящего к образованию молекулы. Мы не можем здесь останавливаться на самом расчете, но укажем, что расчет позволяет удовлетворительно вычислить величины для энергии диссоциации и расстояния между положительными ядрами молекулы водорода. Комбинирование же волново-механической трактовки с принципом Паули, утверждающим, что в каждом атоме может находиться только один электрон с данными четырьмя квантовыми числами, позволяет предвидеть две изомерных формы молекулы водорода, а именно: орто-водород и пара-водород. Пара- и орто-водород отличаются друг от друга параллельным или антипараллельным расположением магнитных моментов обоих входящих в молекулу протонов. Существование орто- и пара-водорода подтверждено экспериментальными исследованиями Бонгеффера, Гартека и Эйкена.

В последнее время получены также указания на существование орто- и пара-иода и т. п.

Таким образом, волновая механика дает новые принципы изомерии химических соединений.

Что же касается строения ядер химических элементов и, в частности, природы простейших структурных единиц, образующих ядра, то, благодаря открытиям последних лет, установившиеся было воззрения подвергались ревизии. В течение ряда лет считалось, что ядра составлены из протонов и электронов. Теперь стали известны новые частицы — нейтроны и позитроны, и в связи с этим вопрос о природе первичных составляемых ядра усложнился. Не может считаться установленным, состоят ли ядра из протонов и электронов, нейтронов и позитронов или нейтронов и протонов. Для выяснения этого вопроса действительно необходимы дальнейшие исследования. [А. Г.].

II. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Элементарные атомы, вследствие действия присущих им сил, способны удерживать другие элементарные атомы в сфере своего притяжения и образовывать с ними атомные сочетания — молекулы химических соединений. Более подробное исследование химических соединений показывает, что для взаимного соединения атомов в молекулы имеют значение определенные числовые соотношения. Так, атом хлора связывает один водородный атом, атом кислорода — два водородных атома, атом азота — три водородных атома и т. д. Закономерность этих числовых соотношений нашла свое выражение в учении о *валентных числах* или, как чаще говорят, в учении о *валентности*.

Если какой-либо элемент связывает n водородных атомов, то мы говорим, что его валентность (валентное число) по отношению к водороду равняется n или что он n -валентен; если он связывает n атомов хлора, то его валентность по отношению к хлору равна n и т. д. Силы, которыми удерживаются атомы в молекулах, называются валентными силами. От понятия валентной силы нужно резко отличать понятие о валентной работе (сродство); мы под этим понимаем ту максимальную работу, которая может быть произведена за счет взаимного сочетания данных атомов. Вильгельм Бильц¹⁾ в свое время резко подчеркнул разницу между этими тремя понятиями в учении о валентности; в химическом обиходе их часто смешивают, употребляя неточное выражение „валентность“, под которым понимают иногда валентное число, иногда валентную силу, а иногда даже и валентную работу.

Как видно из вышеизложенного, учение о валентности опирается на совершенно определенные представления о взаимном сочетании атомов. Основой валентного учения являются конституционные или структурные формулы химических соединений, т. е. такие формулы, в которых насыщение сродства между отдельными атомами обозначается штрихами между атомными символами. Поэтому рассмотрению учения о валентности предпосылается краткий исторический обзор развития структурной химии и эволюции понятия о валентности.

А. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

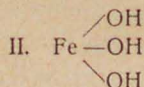
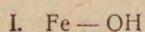
1. Ход развития структурных формул

Первоначально предполагалось (Гей-Люссак), что атомы всех элементов обладают одинаковой валентностью. Это воззрение подверглось изме-

¹⁾ W. Biltz, Ergebnisse und Aufgaben neuerer chemischer Valenzforschung (Vortrag); Z. ang. Ch. 33, 313 (1920).

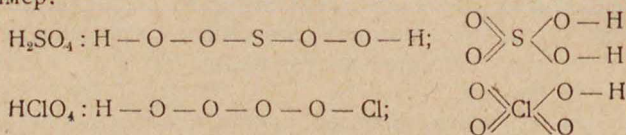
нению впервые в 1851 г. при введении понятий о многоосновных кислотах и многокислотных основаниях. В указанном году А. Вильямсон¹⁾ свел давно известное, но мало обращавшее на себя ранее внимание свойство некоторых оснований насыщать больше, чем одну молекулу кислоты, а также значительно позже открытое существование многоосновных кислот к рассмотрению конденсированных соединений типа воды, в которых несколько водородных атомов заменены основными или кислыми радикалами. Дальнейшим изучением явлений замещения было установлено, что атомы элементов, окислы которых образуют многоосновные щелочи и кислоты, могут замещать несколько водородных атомов в конденсированных соединениях типа воды, так что в процессе дальнейшего развития теории типов, охватившей и конденсированные типы, стало впервые возможным классифицировать химические соединения на основе структурных формул.

Такой способ выражения химических соединений обусловил столь значительные изменения в представлениях о химическом строении, что, например, гидрат окиси железа, которому приписывали формулу I, стали выражать формулой II, в которой атом железа занимает центральное положение:



Следующий шаг вперед в этом направлении заключался в установлении *ядерных формул* для серной кислоты, хлорной кислоты и т. д. В результате этого, многие ранее цепеобразно строившиеся структурные формулы были превращены в „центрированные“ формулы.

Как сильно это отразилось на представлениях о строении многочисленных соединений, можно лучше всего иллюстрировать, сравнивая ряд формул, например:



Процесс превращения цепеобразных формул в ядерные более или менее закончился лишь относительно недавно, когда при посредстве новых методов определения молекулярных весов было доказано, что соли, производящиеся от одного и того же металла, остаются одноядерными, не смотря на изменение степени окисления металла. Таким образом были устранены последние остатки цепеобразных формул простых неорганических соединений, которые еще уцелели со времен господства учения о постоянной валентности.

Иллюстрацией к сказанному может служить изображение строения хлористого железа:

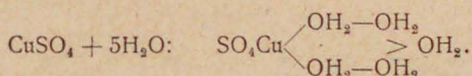
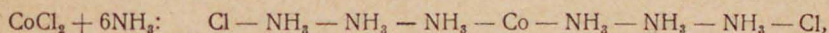


¹⁾ А. Williamson, A. 77, 37 (1851); 81, 73 (1852).

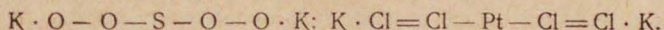
Указанным „очистительным“ процессом остались, однако, незатронутыми целые большие классы соединений, для которых составление подобных центрированных структурных формул представлялось в рассматриваемую эпоху невозможным. Попытки обосновать такие формулы были бы безнадежны за недостатком соответствующего экспериментального материала и его критической обработки.

Этими классами соединений были аммиакаты, гидраты и двойные соли. Для указанных классов соединений С. В. Бломстрандом ¹⁾ (аммиакаты и двойные соли) и А. Вюрцем ²⁾ (гидраты) были независимо друг от друга предложены формулы строения, которые странным образом напоминали те цецеобразные формулы строения серной, хлорной и т. п. кислот, непригодность которых была доказана как раз благодаря остроумной и основательной критике Бломстранда.

В дальнейшем приводится сопоставление ряда формул для пояснения сказанного:



Для удобства сравнения приведем также однотипно составленные формулы сернокислого калия и хлороплатинита калия:



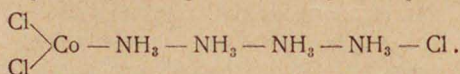
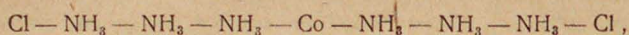
Рассмотрение этих формул позволяет прийти к выводу, что после их введения в науку учение о так называемых „молекулярных“ соединениях оказалось в таком же состоянии, в каком находилось учение о структурном изображении соединений первого порядка до введения понятия о переменной валентности.

Яркий свет на эволюцию наших представлений о строении молекул проливает то обстоятельство, что детальное изучение молекулярных соединений привело к такому же изменению формул, которое уже раньше имело место для цецеобразных формул соединений первого порядка.

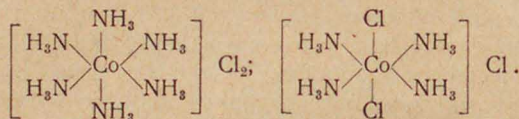
Вместо цецеобразных формул, которые не могли объяснить новых фактов, найденных при изучении молекулярных соединений, появились формулы, имеющие определенно выраженный центральный характер, в которых центральные атомы занимают в молекуле особое положение. Для суждения об этих „центрированных“ формулах молекулярных соединений надо принять во внимание, что они лучше соответствуют свойствам и устойчивости указанных соединений, чем прежние формулы. Преобразовательный процесс, происшедший в структурном изображении молекулярных соединений, выясняется при рассмотрении следующих примеров:

¹⁾ Chemie der Jetztzeit. Heidelberg 1869.

²⁾ В связи с одной идеей Ш. Фриделя. (A. Wurtz, La théorie atomique, Paris, 1879).

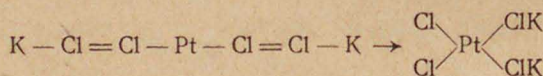
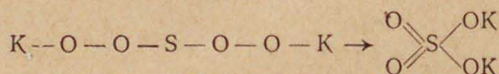


Цепеобразные формулы



Ядерные формулы

Сходство между процессами изменения формулирования простых и молекулярных соединений, происходившими в различное время, но имеющими крупное значение с точки зрения однотипного составления структурных формул, становится еще яснее при сопоставлении аналогичных формул:



2. Развитие понятия о валентности

Уже было сказано, что всякое преобразование структурных формул вело к дальнейшему развитию понятия о валентности. Это понятие было введено в науку для теоретического объяснения соединений, отнесенных В. Вильямсоном¹⁾ (1851) к конденсированным типам, а также металл-органических соединений, исследованных Е. Франкландом (1853). А. Одлинг²⁾ первый снабдил атомные символы знаками валентности.

В валентности атомов видели присущее элементарным атомам свойство, обуславливающее их способность соединяться с совершенно определенным неизменным количеством атомов других элементов. В этом смысле понимал валентность (атомность) А. Кекуле, который формулировал ее следующим образом³⁾: „Теория атомности есть видоизменение теории Дальтона, введенное для объяснения того, чего теория Дальтона не объясняет, почему именно атомы различных элементов склонны сочетаться друг с другом в *определённом* числовом соотношении, а не в любых соотношениях. Атомность есть основное свойство атома, которое так же постоянно и неизменно, как сам атомный вес. Допустить, что эта атомность изменчива и что одно и то же тело может функционировать то с одной, то с другой атомностью, значило бы употребить это слово в совершенно другом смысле, чем тот, который я ему придаю“.

Указанное представление Кекуле было равнозначуще со взглядом, согласно которому цифра валентности соответствует числу отдельных сил

¹⁾ A. Williamson, A. 77, 37 (1851); 81, 73 (1852).

²⁾ W. Odling, J. 1854, стр. 286.

³⁾ A. Kekule, Z. VII, 689.

сродства, действующих на периферии атома. На основе этого представления и строилось учение о постоянной валентности, неправильность которого в настоящее время общепризнана.

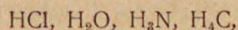
Когда это представление было оставлено по причинам, подробно изложенным в дальнейшем, стали рассматривать валентность как некое числовое соотношение, величина которого зависит от природы атомов, связанных друг с другом в данном соединении. Таким образом понятие о валентности потеряло свою первоначальную простую форму и главным образом потому, что многим элементам в их многообразных соединениях приходилось приписывать различные валентные числа, вследствие чего главное назначение понятия валентности — дать твердое основание для установления формул строения — было утрачено. Кроме этого, скоро выяснилось, что из обычных представлений о валентности, чрезвычайно плодотворных в области углеродистых соединений, нельзя вывести структурные формулы для значительного числа неорганических соединений. Таким образом, убедились, что этот путь не приводит к созданию удовлетворительного структурного учения для неорганических соединений; учение о валентности и его следствия оправдались для соединений углерода, но не для соединений других элементов. Вследствие этого основы для рационального построения молекул неорганических соединений приходилось искать вне зависимости от представлений о валентности, а исключительно исходя из свойств самих соединений. При этом выяснилось, что большинство элементарных атомов способно к образованию соединений, не предвиденных прежними представлениями. Совершенно естественно, что эти соединения и не могли быть рационально построены, исходя из этих представлений.

Полученные при новом подходе данные относительно способности к соединению, присущей элементарным атомам, обобщаются координационным учением (координационной теорией)¹⁾. Учения о валентности и о координации тесно связаны между собой; на примере многих явлений можно показать, что объединение этих учений ведет к новой, гораздо более общей теории валентности.

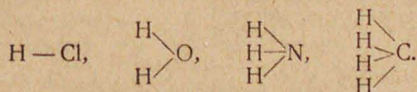
Б. УЧЕНИЕ О ВАЛЕНТНОСТИ

1. Система валентности по водороду

Если сравнивать состав водородистых соединений



то оказывается, что число водородных атомов, приходящихся на один атом разных элементов, может быть различно. Ознакомление с химическими свойствами этих соединений приводит к выводу, что наличие того или иного количества водородных атомов в молекуле определяется соотношением химического сродства водорода и второго компонента соединения. Для указанных соединений выводятся следующие структурные формулы:



¹⁾ А. Werner, Z. a. Ch. 3, 267 (1893).

Из этих формул следует, что валентность атомов разных элементов по водороду может принимать различные значения.

Различают одно-, двух-, трех- и четырехвалентные элементы, смотря по числу водородных атомов, которые могут быть связаны атомом данных элементов. Так как водород в соединениях всегда соединяется только с одним элементарным атомом, то его считают одновалентным.

При сравнении валентных чисел элементов по водороду выявляется определенная зависимость их от положения элемента в периодической системе, так что система валентности, основанная на составе и строении водородистых соединений, является важным основанием для теоретического рассмотрения проблемы срoдства.

Эта система имеет еще то преимущество, что мы не знаем случаев, чтобы один и тот же элемент давал с водородом несколько соединений, в которых он проявлял бы *различную* валентность. Валентность по водороду таким образом, является однозначной. Подобное постоянство валентности, вообще говоря, не встречается по отношению к другим элементам.

Так как существует много элементов, не образующих водородистых соединений, то возникла необходимость установить систему валентности, которая, кроме валентных чисел по водороду, охватывала бы валентные числа по отношению к другим элементам.

2. Учение о постоянном валентном числе

Делались попытки расширить систему водородной валентности, исходя из предположения, что элементы, которые соединяются с водородом одина-один, ему эквивалентны и что таким образом, можно делать заключения о валентности того или иного элемента на основании состава его соединения с фтором, хлором, бромом и т. п. Однако в этом пришлось испытать тяжелое разочарование. Установленные таким образом валентные числа показывают, правда, известную зависимость от положения элемента в периодической системе, но не дают ожидаемой согласованности с валентностями по водороду. В зависимости от природы элемента, служащего для определения валентности некоторого другого элемента, получаются совершенно различные валентные числа, не связанные часто друг с другом и не находящиеся в простом отношении к валентности, выраженной в водородных единицах. Это несоответствие между валентными числами, установленными при помощи различных единиц измерений, еще усиливается тем, что при других системах валентности постоянства, характеризующего валентность по водороду, не наблюдается. Более того, элементарные атомы могут связывать различное число других элементарных атомов, например, атомов галогена, кислорода, серы и т. п., так что приходится сравнивать только так называемые максимальные валентности.

Только у немногих элементов, как, например, у углерода, наблюдается согласованность числовых значений различных „валентностей“, если за основание принять валентность отдельных элементов по водороду. Так, углерод четырехвалентен по водороду (CH_4) и также четырехвалентен по фтору, хлору, бром и иоду (CF_4 , CCl_4 , CBr_4 , CI_4), если галогены, соответственно составу их водородистых соединений, рассматривать как одно-

валентные элементы. Точно также углерод четырехвалентен в соединениях CO_2 и CS_2 , если кислород и серу, соответственно формуле воды (OH_2) и сероводорода (SH_2), считать двухвалентными. Состав синильной кислоты, HCN , также находится в согласии с четырехвалентностью углерода, так как углерод в этом соединении связан с одним одновалентным водородным атомом и одним трехвалентным (по водороду) атомом азота и т. д.

Углерод мы можем, таким образом, считать постоянно четырехвалентным, при чем все же надо иметь в виду, что между сотнями тысяч углеродистых соединений существуют некоторые немногие, в которых углерод является двухвалентным (например, в CO) и трехвалентным (в триарил-метилах).

На примере углеродистых соединений видна, таким образом, неизбежность возникновения учения о постоянном валентном числе. Но так как при установлении валентных чисел, помимо углеродистых соединений, все чаще и чаще приходилось принимать во внимание другие соединения, учение о постоянном валентном числе должно было быть оставлено и заменено учением о переменном валентном числе¹⁾.

3. Учение о переменном валентном числе

„Переменность“ валентного числа элемента заключается как в том, что оно может принимать различные значения по отношению к одному и тому же элементу, так и в том, что оно меняется в зависимости от природы второго элемента, с которым данный элемент соединяется. К этому еще нужно добавить, что валентные числа элемента зависят от давления и температуры. Здесь мы имеем, таким образом, дело с очень запутанными явлениями, требующими дальнейшего разъяснения.

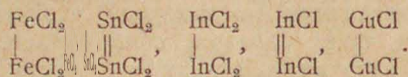
Чтобы все же иметь возможность сравнить полученные каким-нибудь образом валентные числа одного элемента по отношению к ряду других и, прежде всего, чтобы установить в этой области простые закономерности, мы будем придерживаться прежнего способа, считая водород в водородистых соединениях и галогены в галогенидах постоянно одновалентными, а кислород и серу в окислах или сульфидах — постоянно двухвалентными соответственно составу их соединений с водородом — CH_4 , OH_2 , SH_2 . Строго провести этот принцип не удастся. Прежде всего он терпит крушение при попытке распространить его на другие классы тел, как, например, нитриды, фосфиды, карбиды, бориды и т. д.

Различные ступени валентности данного элемента по отношению к определенному второму элементу

Опыт показал, что один атом железа может соединяться с двумя или тремя атомами хлора, один атом олова — с двумя или четырьмя атомами хлора, один атом индия — с одним, двумя или тремя атомами хлора и т. д.

¹⁾ Постоянная валентность характерна прежде всего для щелочных и щелочно-земельных металлов. Щелочные металлы одновалентны по водороду, галогенам и кислороду; щелочноземельные же в тех же условиях двухвалентны.

Обнаруживающееся при этом изменение валентного числа атомов старались долгое время, для спасения постоянной валентности, объяснить допущением, что кажущиеся ненасыщенными валентные силы низших соединений могут взаимно насыщаться. В соответствии с известными цепеобразными формулами соединений углерода давались следующие формулы:



Эти формулы неправильны, так как произведенные определения молекулярного веса многочисленных неорганических соединений показали, что этим соединениям соответствуют простые формулы. Особенно это следует из определений, выполненных по методу понижения точки замерзания и по методу повышения точки кипения.

Также и для многочисленных других металлических солей, которым до самого последнего времени приписывали удвоенные формулы, можно было при помощи новейших физико-химических методов установить мономолекулярность. Так, молекулярные веса ацетилацетонатов железа, марганца, кобальта, хрома и алюминия, определенные в бензольном растворе, соответствуют простой формуле $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, а не двойной формуле $\text{Me}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_6$ с попарно-связанными атомами металла¹⁾.

Вообще в случае неорганических солей надлежало бы применять двойные формулы только тогда, когда они строго доказаны, а не тогда, когда их применение служит лишь выражением предвзятого мнения о валентности данного элемента.

Таким образом, вне всякого сомнения установлено, что элементарный атом может присоединить различное число атомов другого элемента без того, чтобы в соединениях низших ступеней валентности кажущиеся ненасыщенными элементарные атомы должны были бы взаимно сочетаться. Другими словами, элементам присуща не постоянная, а переменная валентность. Если хотят описать валентность данного элемента, то следует перечислить установленные для него валентные числа: железо по отношению к хлору двух- и трехвалентно, олово двух- и четырехвалентно, индий одно-, двух- и трехвалентен и т. д. Отдавать предпочтение отдельным ступеням валентности было бы произвольно.

Вероятно, каждый элемент может по отношению к определенному другому элементу, кроме своего максимального валентного числа, проявлять и все меньшие валентные числа. За это говорит то, что у многих элементов известны полные ряды ступеней валентности, например:

Индий	$\text{InCl}_3, \text{InCl}_2, \text{InCl},$
Марганец	$\text{MnCl}_4, \text{MnCl}_3, \text{MnCl}_2,$
Платина	$\text{PtCl}_4, \text{PtCl}_3, \text{PtCl}_2, \text{PtCl}^2),$
Ванадий	$\text{VCl}_5, \text{VCl}_4, \text{VCl}_3, \text{VCl}_2,$
Молибден	$\text{MoCl}_5, \text{MoCl}_4, \text{MoCl}_3, \text{MoCl}_2,$
Марганец	$\text{MnO}, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2, \text{MnO}_3, \text{Mn}_2\text{O}_7.$

¹⁾ G. Urbain и A. Debierne, C. r. 129, 302 (1899); C. 1899, II, 525.

²⁾ L. Wöhler и S. Streicher, B. 46, 1591 (1913).

Максимальные валентные числа элементов в сильно выраженной степени зависят от их положения в периодической системе. Эта зависимость особенно ярко выражена для валентности по водороду, фтору и кислороду. В малых периодах она, как известно, выражается в закономерном возрастании, переходе через максимум, а затем убывании валентного числа по водороду и в закономерном возрастании валентности по кислороду и фтору.

Подробное рассмотрение зависимости валентности элементов от их положения в периодической системе потребовало бы слишком много места и вряд ли привело бы к новым точкам зрения.

Зависимость валентности элемента от природы элемента-партнера

При сравнении валентных чисел какого-нибудь элемента в его соединениях с различными другими элементами обращает на себя внимание, что как низшие, так и максимальные валентности не находятся между собой в согласии. Так, например, азот показывает по отношению к кислороду иные валентные числа, чем по отношению к галогенам; многие элементы показывают далее по кислороду и фтору значительно более высокую валентность, чем по хлору и бромю и т. д. Таким образом, проявления валентности одного и того же элемента по отношению к разным партнерам не эквивалентны друг другу, чего следовало бы ожидать, если бы понятие валентности было однородным. Вследствие этого приходится вообще сомневаться соизмеримы ли отдельные валентные числа. Это обстоятельство и является причиной, почему ныне существующему понятию валентности так не хватает точности. Действительно, после того как, исходя из водородистых соединений, определили одновалентность галогенов, двухвалентность элементов группы кислорода, трехвалентность элементов группы азота и т. д. и использовали равноценность водорода и галогенов, чтобы вывести из галогенных соединений валентности металлов, можно было бы надеяться, что установленная таким образом валентность одного элемента по отношению к определенному второму могла бы также управлять его способностью к соединению с каким-нибудь другим элементом. Но это ни в какой мере не происходит, как показывают следующие примеры: по фтору сера шестивалентна, но по хлору только четырехвалентна; марганец дает окись, Mn_2O_7 , с семивалентным марганцем, в то время как высший продукт хлорирования, $MnCl_4$, содержит четырехвалентный марганец; железо в железной кислоте шестивалентно, по хлору, однако, оно максимально трехвалентно и т. д. Таким образом, не может быть и речи даже о приближенном совпадении различных ступеней валентности одного и того же элемента, так что нельзя говорить и о валентности как об однородном понятии. При подобном допущении нужно было бы предположить у большинства соединений наличие большого числа ненасыщенных валентных сил; например, в хлористом железе, $FeCl_2$, у железа должно быть еще четыре, у марганца в $MnCl_2$ еще пять, в четыреххлористой сере, SCl_4 , у серы еще две единицы сродства. Соответствующие атомы при этом находились бы в состоянии, которое вряд ли может найти теоретическое истолкование. Поэтому кажется более естественным определить валентность элементов,

соответственно нашим действительным наблюдениям, как свойство, меняющееся в зависимости от природы соединяющихся элементарных атомов. В соответствии со сказанным, при указании валентности элементов должно быть отмечено, для какого другого элемента она имеет значение. Железо, например, двух- и трехвалентно по хлору, но может достигать шестивалентности по кислороду¹⁾ и т. д.

Достоин замечания факт, что отрицательные элементы показывают высшие валентные числа по отношению к другим отрицательным же элементам, например, галогены по отношению к кислороду (Cl_2O_7), сера по кислороду и фтору (SO_3 , SF_6), и что совершенно соответственно этому положительные элементы проявляют особенно высокую валентность по отношению к положительным элементам, так, например, натрий и калий по отношению к ртути (NaHg_6 , KHg_{12}).

Зависимость валентности от физических и химических факторов

Известно, что сродство элементов вообще зависит от внешних факторов и особенно от температуры. Поэтому можно ожидать, что валентность элементов также является функцией внешних факторов и, в частности, температуры. Что это действительно так, следует из многочисленных явлений диссоциации, наступающих при повышении температуры, как, например, переход CO_2 в CO и O_2 , SO_3 в SO_2 и O_2 и т. д. Сюда должен быть отнесен также факт перехода насыщенных углеводородов в ненасыщенные, имеющий место при высокой температуре. Уже из этих примеров можно вывести общее правило, что валентность уменьшается с повышением температуры²⁾. Что давление также играет большую роль, явствует из того, что при заданной температуре константа диссоциационного равновесия совершенно закономерным образом зависит от давления.

То обстоятельство, что валентность элемента определяется также химическими факторами, явствует из факта изменения валентности под влиянием присоединения некоторых молекул. В целом ряде случаев при этом наблюдается повышение валентности. К этой категории явлений относится, например, следующее: нормально кобальт по отношению к хлору двухвалентен. Однако, если к атому кобальта присоединить молекулы аммиака, то его валентность по отношению к хлору достигает трех. С подобными случаями мы в дальнейшем будем часто встречаться.

Заключение: Валентность есть числовое понятие, охватывающее числовые соотношения, согласно которым атомы соединяются в молекулы. Она в общем не является свойством, присущим отдельным атомам, а зависит от природы соединяющихся атомов и от существующих физических и химических условий.

¹⁾ [Согласно данным Д. К. Горалевича, железо по кислороду может быть и восьмивалентным. А. Г.].

²⁾ Это прекрасно подтверждается на следующем примере: температура образования или разложения PtCl_4 в токе хлора (1 атм.) 370° , для PtCl_2 — 435° для PtCl_2 — 582° . L. Wöhler и S. Streicher, B. 46, 1591 (1913). См. также тех же авторов, там же, стр. 1577, о хлоридах иридия.

Валентность (валентное число) одного и того же элемента может поэтому изменяться от случая к случаю. Существует очень небольшое число элементов, для которых мы с известным ограничением можем говорить о постоянстве валентности; к ним принадлежат щелочные металлы, щелочноземельные металлы и прежде всего углерод.

В. УЧЕНИЕ О КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЛАХ И О ПОБОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ (Координационное учение)¹⁾

Учение о постоянных и переменных валентных числах основано на допущении, что элементарные атомы после насыщения валентных сил, соответствующих валентным числам или максимальным валентным числам, являются насыщенными, т. е. неспособными к реакциям дальнейшего присоединения. Однако, как будет далее указано, более глубокое изучение молекулярной структуры соединений высшего порядка заставило отказаться от этого допущения и в значительной мере содействовало развитию учения о строении соединений высшего порядка, т. е. *координационной теории* со всеми лежащими в ее основе важными понятиями о координационном числе, побочной валентности, числе побочных валентностей и не прямой связи.

1. Определение соединений высшего порядка

До сих пор при рассмотрении вопросов валентности принимались во внимание главным образом бинарные соединения, к которым принадлежат водородистые соединения, галогениды, окиси и т. п.; подобные соединения объединяются под именем *соединений первого порядка*. Наряду с ними мы знаем еще бесчисленные соединения, которые образуются путем взаимного сочетания нескольких бинарных соединений. Общее уравнение их возникновения можно написать следующим образом:

$$AB + CD = \begin{pmatrix} B \\ AD \\ C \end{pmatrix}.$$

Так как *AB* и *CD* представляют молекулы бинарных соединений, то эти новые соединения можно назвать *молекулярными соединениями*. Некоторые из них получили относительно удовлетворительное структурное истолкование на основе старой теории валентности и поэтому обычно не рассматриваются как *молекулярные соединения*. Поэтому является целесообразным принять название *„соединения высшего порядка“*, введенное для продуктов сочетания бинарных соединений еще Берцелиусом, так как это понятие исключает всякую путаницу и вместе с тем объединяет все относящиеся сюда соединения. Если соединения высшего порядка устойчивы в водном растворе, т. е. если они не распадаются или распадаются только в небольшом процентном отношении на свои составные части, то их называют *комплексными соединениями*. Комплексные соеди-

¹⁾ Об основах координационного учения см. A. Werner. Z. a. Ch. 3, 267 (1893).

нения не противопоставляются таким образом соединениям высшего порядка (соединениям молекулярным); они образуют скорее подгруппу последних.

Соединения высшего порядка можно делить на группы в зависимости от природы молекул, входящих в их состав. Если одной из составных частей является аммиак, то мы имеем дело с аммиакатами, при чем наиболее важную подгруппу аммиакатов образуют продукты присоединения аммиака к металлическим солям. Если к соединениям первого порядка присоединяется вода, то образуются гидраты, к которым, наряду с гидратами солей металлов, принадлежат, например, также кислородные кислоты. Если соединяются друг с другом простые галогениды (хлориды, бромиды и т. д.), то возникают двойные галогениды, образующие группу так называемых двойных солей и т. д.

Не имеет смысла перечислять здесь все возможные комбинации, так как в специальной части представится возможность подробнее ознакомиться с исключительным многообразием типов соединений высшего порядка.

При образовании соединений высшего порядка из соединений первого порядка главную роль играют, как мы увидим далее, валентные силы, которые оставались неизвестными прежнему валентному учению.

2. Строение соединений высшего порядка

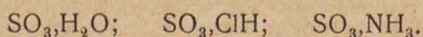
При ближайшем исследовании соединений высшего порядка выяснилось, что они могут быть подразделены на две резко разграниченные группы, а именно *продукты присоединения* (Anlagerungsverbindungen) и *продукты внедрения* (Einlagerungsverbindungen). Мы сначала займемся продуктами присоединения, а потом продуктами внедрения.

а) Строение продуктов присоединения

Мы должны сначала ознакомиться с прежними взглядами на строение продуктов присоединения, чтобы потом перейти к координационно-теоретическим представлениям.

Прежние взгляды на продукты присоединения

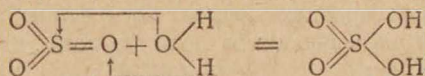
Почти все соединения первого порядка (не исключая предельных углеводородов)¹⁾ могут образовывать с другими соединениями более или менее прочные комплексы. Так, например, соединение первого порядка — трехокись серы (серный ангидрид) образует следующие продукты присоединения:



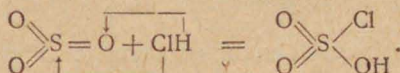
Первое соединение — серная кислота, второе — хлорсульфоновая кислота, третье — моносulfамид. Старая теория валентности объясняла обра-

¹⁾ Я напому здесь о соединении $\text{CH}_4, 6\text{H}_2\text{O}$; de Forcrand, C. r. 135, 959 (1902); Beilstein, 4 изд., т. 1, стр. 59.

зование этих соединений способностью двухвалентно связанных кислородных атомов переходить в гидроксильные или замещенные гидроксильные группы. Таким образом, образование серной кислоты могло быть представлено схемой:



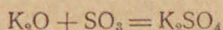
а хлорсульфоновой кислоты при посредстве формул:



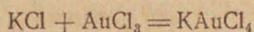
Этому кажущемуся простым и ясным, но тем не менее неправильному объяснению, нужно приписать то, что учение о структуре неорганических соединений на долгое время осталось на первоначальной стадии развития.

Против прежних представлений можно выдвинуть ряд доводов.

1. Объяснение, которое дает прежнее учение о валентности, основывается на двухвалентности кислорода. Тем самым, соединениям двухвалентных металлоидов (окислам, сульфидам и т. д.) отводится особое положение, так как у соединений одновалентных элементов, например, у галогенидов образование подобных гидроксилу групп исключено. Вследствие этого мы не имеем возможности соответственным образом характеризовать строение соединений, подобных двойным галогенидам, образующимся при взаимном соединении фторидов, хлоридов или бромидов, несмотря на то, что между процессами соединения двух окислов в соль кислородной кислоты:



и соединением двух хлоридов в двойную соль



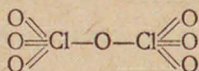
существует глубокая аналогия.

Двойные галогениды принадлежат поэтому к соединениям, строение которых только с натяжкой может быть истолковано на основе учения о валентности. Именно это обстоятельство послужило причиной того, что эти соединения долго рассматривались как соединения второстепенные и оставались в тени по сравнению с соединениями первого порядка. Судьбу двойных галогенидов разделял целый ряд других больших классов соединений.

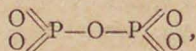
2. В основе выведенных из учения о валентности объяснений реакций присоединения лежит предположение, что атомы, присоединяющиеся к связанному двойной связью кислороду (например, водород, металл и т. п.) обладают легкой подвижностью. Поэтому такие объяснения не могут быть распространяемы на соединения, не характеризующиеся подобной подвижностью (например, продукты присоединения эфиров).

3. По схеме теории валентности окислы, наиболее богатые кислородом, как, например, RuO_4 и OsO_4 должны были бы быть особенно склонны к образованию гидратов, а между тем именно эти окислы как раз, несмотря

на наличие четырех связанных двойной связью кислородных атомов, не соединяются с водой, т. е. не являются ангидридами кислот. Вообще следует отметить, что число молекул воды, присоединяющихся к окислам, совершенно независимо от числа наличных, связанных двумя единицами сродства, кислородных атомов, которое по валентному учению и должно было бы определять число присоединяющихся молекул воды. В то время как, например, хлорный ангидрид



с шестью связанными двумя единицами сродства кислородными атомами присоединяет только одну молекулу воды (образование HClO_4), ангидрид фосфорной кислоты



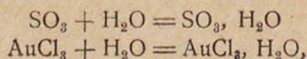
обладающий только четырьмя такими же кислородными атомами соединяется с тремя молекулами воды (образование H_3PO_4) и т. д.

Так как в гидратных формах HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 все еще имеются связанные двумя единицами сродства кислородные атомы, то, с точки зрения обычного воззрения на механизм образования кислот, непонятно, почему хлорная кислота не может функционировать как семиосновная, H_7ClO_7 , а фосфорная, как пятиосновная, $\text{H}_5\text{P}_5\text{O}_5$, кислота.

Если же мы будем рассматривать состав кислородных кислот HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 без предвзятого мнения, то мы увидим, что число 4 представляет собой в известном смысле предельное число кислородных атомов в кислотах, независимо от числа гидроксильных групп и числа связанных двойной связью кислородных атомов. Может быть, как раз поэтому оно согласуется с числом кислородных атомов в окислах RuO_4 и OsO_4 , неспособных к дальнейшему присоединению воды. Переход связанных двумя единицами сродства кислородных атомов в гидроксильные группы не может после всего этого рассматриваться как причина образования кислородных кислот: если этот переход даже и имеет место, он во всяком случае представляет собой вторичное явление.

4. Валентное учение оставляет далее совершенно необъясненным тот факт, что вода соединяется не только с окислами, но одинаковым образом также с хлоридами, иодидами и другими соединениями, что можно видеть на многочисленных примерах. Искусственное различие, которое хотели провести между образованием гидратов в случае окислов и образованием гидратов в случае хлоридов, фторидов и т. д. на том основании, что в случае окислов образование гидратов могло быть сведено к возникновению гидроксильных групп, между тем как для галогенидов это невозможно, опровергается свойствами всех этих соединений.

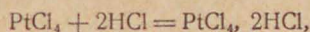
Дело в том, что в целом ряде случаев гидраты галогенидов ведут себя совсем как гидраты окислов. Сравним, например, отношение к воде серного ангидрида и хлорного золота. Оба соединения соединяются с одной молекулой воды:



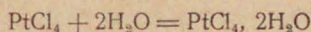
при чем образуются гидраты, которые являются в обоих случаях ясно выраженными кислотами. Несмотря, следовательно, на то, что у хлорного золота не могут образоваться гидроксильные группы, все же возникает соединение, функционирующее как кислота. Всякое объяснение строения обоих гидратов, затушевывающее эту параллель, должно считаться вполне произвольным.

Неудовлетворительность объяснений в духе старой теории валентности может быть продемонстрирована также на ряде других соединений высшего порядка. Это касается, например, продуктов присоединения хлорной платины.

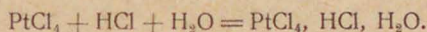
В смысле способности к присоединению бинарных соединений хлорная платина ведет себя подобно серному ангидриду. Так, она соединяется с хлороводородом в двуосновную платинохлороводородную кислоту:



с двумя молекулами воды в гидрат:

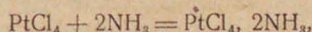


и с одной молекулой воды и одной молекулой хлороводорода в соединение:



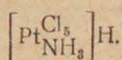
Как $\text{PtCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, так и $\text{PtCl}_4, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$ представляют собой двуосновные кислоты.

Соединяясь с аммиаком, хлорная платина образует два изомерных продукта присоединения:



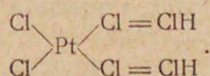
в которых ни один из четырех атомов хлора не имеет ионогенных свойств.

При одновременном присоединении аммиака и хлорида образуется соединение $\text{PtCl}_4, \text{MeCl}, \text{NH}_3$, которое ведет себя как соль комплексной кислоты

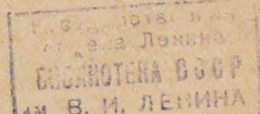


Аналогия между продуктами присоединения серного ангидрида и хлорной платины полная. А так как формулы строения $\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}; \text{SO}_3, \text{HCl}$ и $\text{SO}_3, \text{H}_3\text{N}$ аналогичны, то и формулы строения соединений $\text{PtCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}; \text{PtCl}_4, 2\text{HCl}; \text{PtCl}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{HCl}; \text{PtCl}_4, 2\text{NH}_3; \text{PtCl}_4, \text{NH}_3, \text{MeCl}$ тоже должны быть однотипно построены. Если, однако, взглянуть на предложенные для этих соединений формулы, мы найдем следующее:

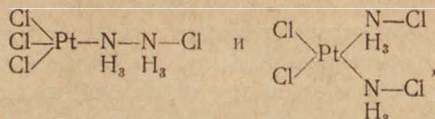
а) Платинохлороводородной кислоте долгое время приписывали формулу, первоначально обоснованную С. В. Бломстрандом:



б) Обоим изомерным соединениям $\text{PtCl}_4, 2\text{NH}_3$ должны, согласно П. Т. Клеве и С. М. Иергенсену, приписаны следующие формулы

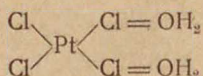


с пятиявентным азотом:

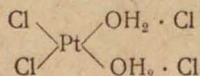


при чем принимается, что два пятиявентных атома азота могут соединиться друг с другом.

в) Для гидрата хлорной платины $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ формула, правда, еще не установлена, но так как это соединение, будучи двуосновной кислотой, соответствует платинохлороводородной кислоте, то ему следовало бы приписать формулу:



с трехвалентным хлором и четырехвалентным кислородом. По аналогии с аммиачными соединениями ему можно было бы также приписать формулу:



с двумя четырехвалентными кислородными атомами. Однако, ни одна из указанных формул не учитывает соотношений между данным гидратом и платиновой кислотой (смотри ниже). Если же учесть и это последнее обстоятельство, то потребовалось бы принять во внимание еще некую третью формулу и т. д. и т. д.

Отсюда следует, что хотя на основе учения о валентности с помощью ряда вспомогательных гипотез и можно получить многочисленные формулы для продуктов присоединения хлорной платины, но эти формулы не дают однородной общей картины их характерных свойств. Поэтому мы принуждены обратиться к выводу строения этих и родственных им соединений, исходя лишь из присущих им свойств, оставив в стороне обычные представления теории валентности.

Новейшие воззрения на строение продуктов присоединения

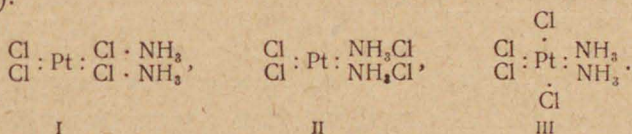
Наши современные взгляды на строение продуктов присоединения можно проще всего развить на примере молекулярных соединений хлорной платины.

Строение аммиачных соединений. Соединение $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ известно в двух изомерных формах, а именно в виде платинамин- и платин-семидиамминхлорида. К причине этой изомерии, имеющей пространственную природу, мы вернемся в одной из последующих глав.

Определением электропроводности было доказано, что оба соединения в разбавленном водном растворе лишь в очень слабой степени электролитически диссоциированы, т. е. что при этом не образуется заметных коли-

ществ ионов хлора. Этот факт можно понять только, если принять, что все хлорные атомы находятся в прямой связи с платиновым атомом; если бы хлорные атомы были связаны по схеме $\text{Pt} - \text{NH}_3\text{Cl}$ подобно тому, как это имеет место в солях аммония, то оба соединения должны были бы быть в водном растворе сильно электролитически диссоциированы. Указанное обстоятельство должно было бы проявиться в большой электролитической проводимости растворов, в выделении соляной кислоты при обливании соединений концентрированной серной кислотой и в осаждаемости хлора азотнокислым серебром. Но так как все эти реакции на ионогенно-связанный атом хлора на самом деле не имеют места, то отсюда следует, что атомы хлора должны действительно находиться в прямой связи с платиной.

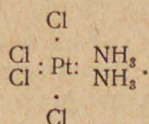
Для связывания молекул аммиака можно предвидеть следующие возможности ¹⁾:



Неправильность первой формулы следует из того, что атомы хлора могут быть удалены из молекулы без выделения аммиачных молекул. Так, например, можно восстановлением удалить два хлорных атома, при чем образуется соединение состава $\text{PtCl}_2, 2\text{NH}_3$, в котором оба атома хлора связаны так же неионогенно. Исходя из этого соединения, можно путем двойного обмена с серебряными солями приготовить целый ряд соединений $\text{PtX}_2, 2\text{NH}_3$, т. е. заменить весь хлор, оставляя нетронутым аммиак, а это и является доказательством того, что хлорные атомы не могут быть рассматриваемы как связующие звенья между платиной и аммиаком (см. формулу I). Что изображение соединения в виде аммонийной соли сообразно формуле II также не приемлемо, следует из уже приведенных данных, согласно которым все хлорные атомы ведут себя одинаково и находятся в непосредственной связи с платиной.

Таким образом, для формулирования обоих изомерных соединений остается только формула III, согласно которой как обе аммиачные молекулы, так и четыре атома хлора непосредственно связаны с платиной.

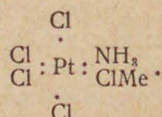
Что связь молекул NH_3 осуществляется через азот, а не через водород аммиака, следует из возможности замены аммиака пиридином или другими аминами, азот которых не связан с водородными атомами. Итак, для структурного объяснения обоих соединений $\text{PtCl}_4, 2\text{NH}_3$ сохраняет значение только формула:



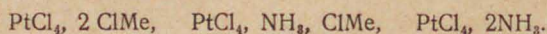
Строение соединения $\text{PtCl}_4, \text{NH}_3, \text{ClMe}$. Так как указанное соединение при действии NH_3 переходит в $\text{PtCl}_4, 2\text{NH}_3$, то ему следует при-

¹⁾ Нет надобности принимать во внимание промежуточные типы.

писать структурную формулу, соответствующую аммиачному соединению. Поэтому нужно принять, что как NH_3 , так и ClMe независимо друг от друга связаны с платиной. Что соединение ClMe с платиной происходит при посредстве атома хлора, а не при посредстве металлического атома Me следует из факта, что комплексная соль в водном растворе диссоциирована на металлический ион Me^+ и отрицательный комплексный ион $[\text{PtCl}_5(\text{NH}_3)]^-$. Формула строения комплексной соли PtCl_4 , NH_3 , ClMe следовательно такова:

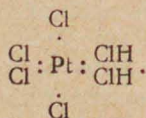


Строение платинохлороводородной кислоты PtCl_4 , 2ClH . К платинохлороводородной кислоте и ее солям PtCl_4 , 2ClMe очень близко стоят соединения PtCl_4 , 2NH_3 и PtCl_4 , NH_3 , ClMe , для которых мы только что доказали прямую связь NH_3 и ClMe с платиной. Тесное родство всех этих продуктов явствует уже из сопоставления формул:

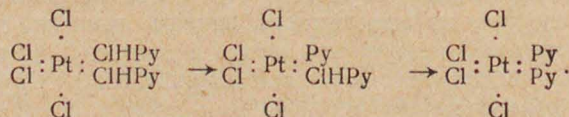


Оно может быть также легко подтверждено экспериментально, так как из солей платинохлористоводородной кислоты можно легко получить оба других типа соединений. Так, пиридиневая соль платинохлороводородной кислоты, PtCl_4 , 2ClHPy^1) переходит, отдавая HCl , в соединения PtCl_4 , Py , ClHPy и PtCl_4 , 2Py , которые полностью соответствуют аммиачным соединениям PtCl_4 , NH_3 , ClMe и PtCl_4 , 2NH_3 .

Из вышеизложенного мы должны заключить, что HCl в платинохлороводородной кислоте связан таким же образом, как пиридин и аммиак в соединениях PtCl_4 , 2Py и PtCl_4 , 2NH_3 , т. е. непосредственно с платиной. Платинохлороводородной кислоте соответствует поэтому структурная формула:



Ее превращение в соединение PtCl_4 , 2Py можно представить следующим образом:



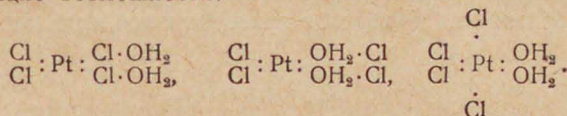
Строение гидрата хлорной платины PtCl_4 , $2\text{H}_2\text{O}$. Из продуктов присоединения хлорной платины нам еще нужно рассмотреть гидрат. Хлорная платина, присоединяя две молекулы воды, образует соединение PtCl_4 , $2\text{H}_2\text{O}$, в котором хлорные атомы связаны неионогенно.

Поэтому азотнокислое серебро не осаждает из водного раствора гидрата хлорной платины хлористого серебра, но осаждает вместо этого

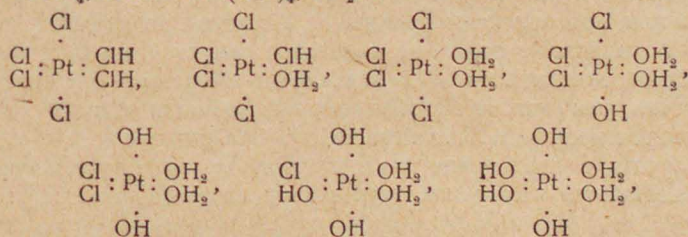
¹⁾ Py означает пиридин.

соединение $\text{PtCl}_4, 2\text{OHAg}^1$). Бромная и иодная платина ведут себя в водном растворе так же, как и хлорная платина, так что их гидраты совершенно аналогичны гидрату хлорной платины.

Для изображения строения рассматриваемого соединения можно иметь в виду следующие возможности:

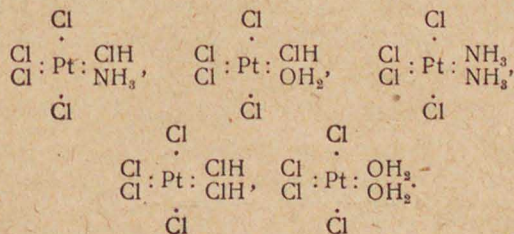


Из этих трех формул пригодна только последняя, так как только она учитывает большое сходство в свойствах гидрата хлорной платины, $\text{PtCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ и платинохлороводородной кислоты, $\text{PtCl}_4, 2\text{HCl}$ (оба соединения представляют собой ярко выраженные двусосновые кислоты). Это воззрение подкрепляется еще тем, что существует переходное звено между указанными двумя кислотами, а именно соединение состава $\text{PtCl}_4, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$, которое тоже представляет собой двусосновую кислоту. Также тот факт, что гидрат хлорной платины $\text{PtCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ при посредстве ряда промежуточных соединений связан с платиновой кислотой, $\text{Pt}(\text{OH})_4, 2\text{H}_2\text{O}$, легче всего поддается объяснению, если стоять на почве представления, что во всех этих соединениях присоединенные молекулы связаны непосредственно с платиновым атомом. Если еще принять во внимание соединения $\text{PtCl}_4, 2\text{HCl}$ и $\text{PtCl}_4, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$, то получается следующий переходный ряд, связывающий $\text{PtCl}_4, 2\text{HCl}$ и $\text{Pt}(\text{OH})_4, 2\text{H}_2\text{O}$:



За исключением четвертого члена ряда, все остальные соединения уже получены. Все они являются двусосновными кислотами, соли которых часто до мельчайших подробностей схожи друг с другом.

Наше рассмотрение привело, стало быть, к следующим структурным формулам продуктов присоединения хлорной платины:

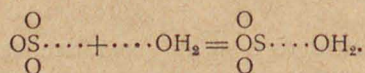


¹) См. A. Werner, Zeitschr. d. naturf. Ges. in Zürich 41, 254 (1896); F. Kohlrausch Ann. d. Physik 63, 423 (1897); W. Hittori и H. Salkowsky, Ph. Ch. 28, 546 (1899); A. Miolati, Z. a. Ch. 22, 445 (1900).

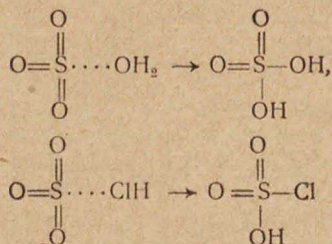
Эти структурные формулы приводят к выводу, что содержащийся в хлорной платине платиновый атом способен присоединять к себе две атомных группы, при чем очень существенно то, что в данном случае совершенно не может иметь места защищавшееся старой теорией валентности и уже опровергнутое нами представление о той исключительной роли, которую в процессах образования продуктов присоединения играет многовалентность кислорода.¹⁾

Теоретическое истолкование новых формул продуктов присоединения

Новые формулы продуктов присоединения заставляют нас значительно расширить имевшиеся до сих пор валентно-теоретические представления. Для создания по возможности простой теоретической основы мы примем, что у атома серы серного ангидрида, у платинового атома хлорной платины, у кислородного атома воды, у хлорного атома хлороводорода, у азотного атома аммиака и т. д. имеются еще свободные количества сродства, обладающие способностью насыщать друг друга. Если эти количества сродства достаточны для прочного соединения отдельных молекул, то они играют принципиально ту же роль, что и количества сродства, отвечающие силам обычной валентности, т. е. они обуславливают соединение двух простых молекул в один молекулярный комплекс. Другими словами мы допускаем, что из атомов, кроме обычных сил валентности, которые могут связывать отдельные атомы или одновалентные радикалы, исходят еще междуатомные силы, которые обуславливают взаимное сочетание самостоятельно существующих молекул. Эти последние силы, в отличие от обыкновенных (или главных) валентных сил, мы назовем побочными валентными силами или силами побочной валентности (*Nebenvale nzk räfte*). Объединение двух соединений первого порядка в соединение высшего порядка надо рассматривать как следствие взаимного насыщения двух побочных валентных сил¹⁾:



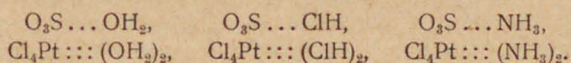
В случае, если молекула, служащая центром присоединения, содержит атомы, связанные кратными связями, первично образующиеся продукты присоединения могут перегруппироваться в обыкновенные валентные соединения:



¹⁾ Силы побочной валентности обозначены пунктиром.

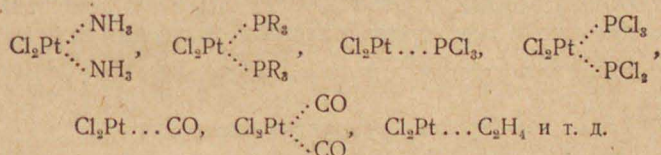
Подобные перегруппировки, однако, могут и не происходить; продукты присоединения могут быть устойчивы и сами по себе; перегруппировка в валентные соединения является таким образом только вторичным процессом, который отнюдь не всегда обязателен.

У продуктов присоединения хлорной платины, которые образуются насыщением двух побочных валентностей платинового атома, такие перегруппировки вообще невозможны, несмотря на то, что эти соединения по структуре вполне аналогичны соединениям серного ангидрида:

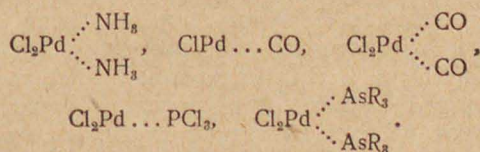


Сравнение химических свойств значительного числа соединений первого порядка приводит нас к убеждению, что доказанная для SO_3 и PtCl_4 способность присоединять различные молекулы к центральному атому, при помощи насыщения сил побочной валентности, является общим свойством этих соединений. Но для наиболее бесспорного доказательства существования сил побочной валентности следует рассматривать продукты присоединения таких соединений первого порядка, которые в водном растворе не обнаруживают электролитической диссоциации. Если в продуктах присоединения таких соединений сохраняется прочная, неионогенная связь отрицательных остатков, то можно заключить, что вновь присоединенные молекулы присоединились прямо к центральному атому соединений первого порядка, не затрагивая отрицательных остатков. Для такого доказательства пригодны, например, соединения: PtCl_4 , PtCl_2 , PdCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_2)_3$, AuCl_3 , CrCl_3 и т. д.

Хлористая платина присоединяет, например, две молекулы аммиака, две молекулы третичного фосфина, одну и две молекулы треххлористого фосфора, одну и две молекулы окиси углерода, одну молекулу этилена и т. д., при чем образуются следующие соединения:

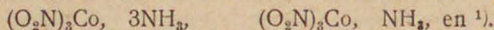


Хлористый палладий также соединяется с двумя молекулами аммиака, одной и двумя молекулами окиси углерода, одной молекулой треххлористого фосфора, двумя молекулами третичного арсина и т. д. следующим образом:

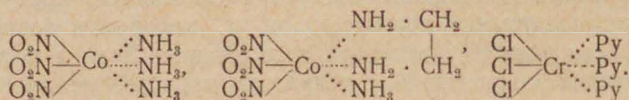


Во всех этих продуктах присоединения, которые являются типичными неэлектролитами, оба атома хлора связаны таким же образом, как и в исходных хлоридах. Совершенно аналогичным образом построен целый ряд

других продуктов присоединения, так, например, производные нитрита кобальта и хлорного хрома. Кобальтинитрит соединяется с тремя молекулами аммиака или одной молекулой аммиака и одной молекулой этилендиамина, образуя тринитротриамминкобальт или же тринитроэтилендиаминкобальт:



Доказано, что эти продукты присоединения являются мономолекулярными; их группы NO_2 находятся в прямой связи с атомом кобальта, так как в водном растворе эти соединения обнаруживают такую небольшую электропроводность, что могут быть причислены к неэлектролитам. Хлорный хром присоединяет три молекулы пиридина; свойства хорошо растворяющегося в органических растворителях и в концентрированной азотной кислоте продукта присоединения показывают, что и здесь не имеет места образование соединения типа аммонийной соли. Таким образом, тринитротриамминкобальту, аналогичному этилендиаминному соединению и трихлоротрипиридинхром, должны быть приписаны следующие формулы строения:



Если мы теперь обобщим теоретическое содержание вновь выведенных структурных формул, которые мы назовем координационными формулами, то получим для взаимной связи атомов новый общий принцип, который можем формулировать следующим образом.

Даже тогда, когда согласно учению о валентности связующая способность определенных атомов исчерпана, атомы эти все же обладают еще способностью участвовать в дальнейшем построении комплексных молекул, с образованием совершенно определенных атомных сочетаний.

Причина этой способности атомов к дальнейшему присоединению заключается в том, что в них, кроме главных валентных сил, имеются еще силы — силы побочной валентности.

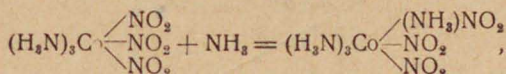
б) Строение продуктов внедрения

Вывод формул строения

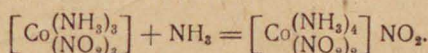
Соединения, которые мы до сих пор рассматривали, мы объединили под названием продуктов присоединения. Наряду с ними существует еще большой класс неорганических соединений, при образовании которых имеют место совсем новые явления. Если мы подействуем на тринитротриамминкобальт, о строении которого мы уже говорили, аммиаком, то мы получим соединение $\text{Co}(\text{NO}_2)_3, 4\text{NH}_3$. Исследование этой соли показывает, что присоединение четвертой аммиачной молекулы вызывает глубокое изменение в функции одной из трех нитритных групп. В то время, как в триамминовом соединении все нитритные группы связаны неиноногенно (не диссоциированы), тетраамминовая соль содержит одну ионогенную нитритную

¹⁾ en обозначает этилендиамин.

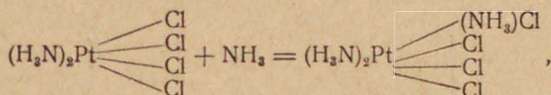
группу, соответствующую по своим свойствам нитритным остаткам щелочных нитритов, так как она уже разбавленными слабыми кислотами выделяется в виде азотистой кислоты. При вхождении четвертой молекулы аммиака получилось, таким образом, изменение характера связи одной нитритной группы. Но это изменение связи может быть обусловлено только тем, что молекула аммиака вдвинулась между атомом кобальта и группой NO_2 , согласно уравнению:



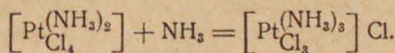
или проще:



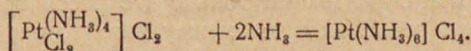
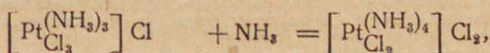
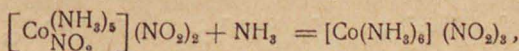
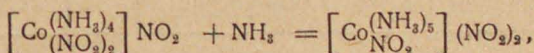
Подобно тринитротриамминкобальту ведет себя и тетрахлородиамминплатина $\text{Cl}_4\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$. Если присоединить к этому соединению третью молекулу аммиака, то один атом хлора приобретает ионогенные свойства:



или проще:



Внедрение аммиака не ограничивается оттеснением одного лишь кислотного остатка от центрального атома; шаг за шагом можно при посредстве аммиака перевести в ионогенное состояние один кислотный остаток за другим, так что мы имеем следующие уравнения образования дальнейших продуктов:

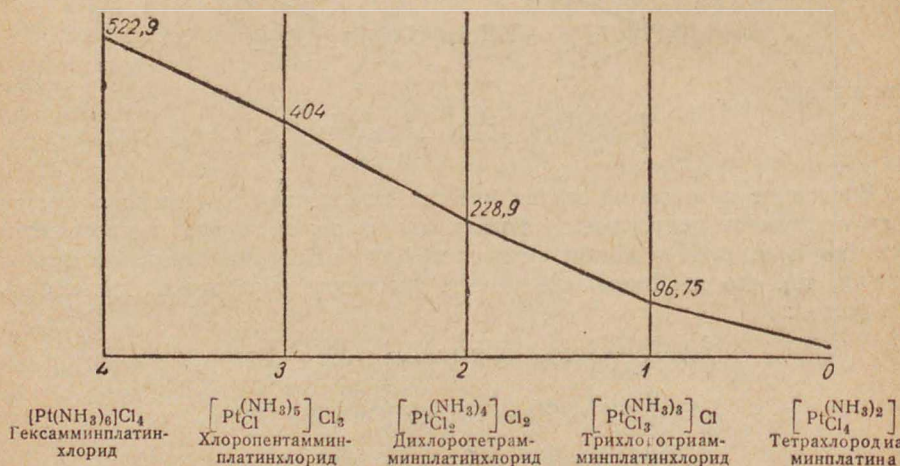
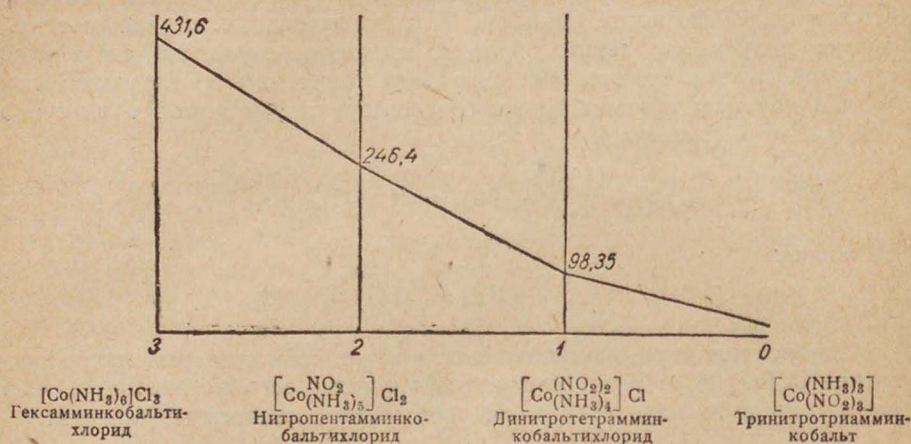


После перехода всех кислотных остатков в ионогенное состояние, способность к дальнейшему присоединению аммиака оказывается исчерпанной.

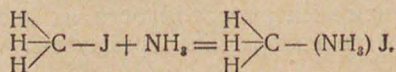
Характерное различие свойств этих, образовавшихся путем „внедрения“, металлоаммиачных солей и продуктов присоединения особенно отчетливо выступает при сравнении электропроводности их водных растворов. Величины электропроводности изображены графически на прилагаемых чертежах¹⁾.

¹⁾ А. Werner и А. Molati, Ph. Ch. 14, 506 (1894).

Молекулярная электропроводность при разбавлении на 1000 л и 25°



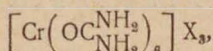
Допущение, что при образовании только что рассматривавшихся соединений происходит внедрение аммиака между металлом и кислотным остатком, находит существенное подтверждение в сходстве, которое существует между этими реакциями соединения и присоединением аммиака к иодистому метилу. И в последнем случае неионизированный кислотный остаток делается в результате присоединения аммиака ионизированным; причиной этого обычно считают то, что молекула аммиака внедрилась между находившимися первоначально в прямой связи атомами C и J.



* Получено Л. Чугаевым и Н. Владимировым (С. г. 160, 840; С. 1915, II, 781).

На устойчивых и характерных металлоаммиачных солях легче всего экспериментально проследить способ образования продуктов внедрения. Но нужно заметить, что не только аммиак, но и другие соединения (прежде всего вода) дают такие же продукты внедрения. Соединения воды с металлическими солями в значительной мере соответствуют металлоаммиачным солям. К этому вопросу мы еще вернемся в специальной части.

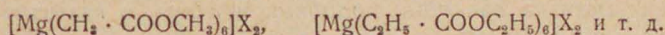
Такую же роль, как аммиак и вода, могут играть также довольно сложно построенные молекулы, так, например, мочевины в соединениях:



органические кислоты в кислотах магниевых солей:

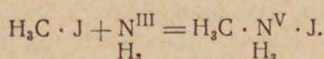


органические сложные эфиры в соединениях следующего рода:

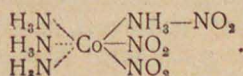


Теоретическое истолкование формул строения

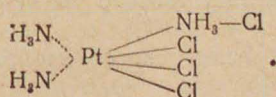
Образование иодида метиламмония из иодистого метила и аммиака объясняется старой аммониевой теорией тем, что внедрение аммиака между углеродом и иодом изменяет валентность азота. Азот становится пяти-валентным, и иод, в результате изменения связи, переходит от углерода к азоту:



Если распространить такое воззрение на совершенно аналогичные неорганические соединения, то придется прийти к своеобразным выводам: так, в динитротетраамминкобальтовых солях одна молекула аммиака должна быть совершенно иначе связана с кобальтом, чем три остальные:

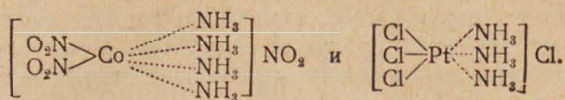


Точно также в трихлоротриамминплатиновых солях одна молекула аммиака должна отличаться от двух других по способу связи:



Для такого предположения, чреватого чрезвычайно сложными следствиями и, в частности, должнствующего повлечь за собой громадное разнообразие изомерных форм, поведение неорганических соединений не дает никаких точек опоры. Поэтому мы должны рассматривать связь всех аммиачных молекул как *однородную* и принять, что как в продуктах присоединения, так и в продуктах внедрения, все аммиачные молекулы

связаны с центральным атомом побочными валентностями. Структурно-химически это может быть выражено следующим образом:



Такая формулировка ярко отражает однородность связи отдельных молекул аммиака; стоящие вне скобок отрицательные остатки в результате внедрения аммиака оказываются в особом состоянии, которое мы называем „непрямой связью“.

Относительно сущности „непрямой связи“ могут существовать различные взгляды. Вернер считает, что хотя внедрение аммиака или аналогичных ему групп между прямо связанными атомами и вызывает пространственное разобщение этих последних, но не нарушает их валентной связи. По Вернеру, кислотные остатки, оттесненные во вторую зону или сферу внедрением аммиака или иных подобных молекул, в валентно-химическом смысле попрежнему связаны с центральным атомом с той только разницей, что местах связи находятся уже не в ближайшей к центральному атому зоне, а в другой, отделенной от него вдвинувшимися аммиачными и иными молекулами. Относительно большое расстояние между металлическим атомом и упомянутыми отрицательными остатками является причиной того, что эти последние слабо связаны и обнаруживают ионогенные свойства.

Согласно другому воззрению на непрямую связь, ионогенно связанные отрицательные остатки не находятся более в связи с центральным атомом, а связаны всем положительным комплексом или хотя бы совокупностью молекул NH_3 ¹⁾. Независимо от взглядов на характер связи, каждая специальная теория должна считаться с фактом, что в комплексных солях все молекулы аммиака или родственные атомные группы однообразно связаны с центральным атомом, и что ионогенные отрицательные остатки находятся во второй сфере вне положительного комплексного иона.

Если мы применим нашу теорию металлоаммиачных солей к аммонийным солям, например, к иодистому метиламмонiu, являющемуся продуктом действия аммиака на иодистый метил, нам придется приписать этому соединению формулу строения: $[\text{H}_3\text{C} \dots \text{NH}_3]\text{J}$, согласно которой молекула аммиака вдвинулась между CH_3 и J и таким образом оттеснила атом иода во вторую сферу. Но мы также можем рассматривать иодид метиламмония как иодистоводородный метиламин; это соответствовало бы формуле $\text{H}_3\text{C}-\text{N} \dots \text{HJ}$. Если

к этому добавить еще обычный способ изображения $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{H}_3}{\text{N}}}-\text{J}$ (с пяти валентным азотом), то у нас оказывается три различных формулировки для одной и той же соли. Представляется невозможным решить, которой из этих формул следует отдать предпочтение. Весьма вероятно, что и сама постановка вопроса о том, какая из формул лучше всего передает характер

¹⁾ Р. Pfeiffer, Z. a. Ch. 112, 81 (1920); см. также главу о теории валентных сил Косселя.

связи, неправильна. Атом иода, будучи легко подвижным (что можно заключить из его ионогенного характера), по всей вероятности может располагаться самым различным образом по отношению к комплексу ($\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NH}_3$), так что соединению $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3\text{J}$ нельзя приписать какой-нибудь определенной структурной формулы, которая отражала бы связь ионогенного иода. Мы должны, следовательно, рассматривать радикал ($\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NH}_3$) как индивидуальный комплекс, способный к проявлению во вне одной единицы валентности. Формула иодида метиламмония принимает таким образом простой вид: $[\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NH}_3]\text{J}$.

3. Координационное число

Атомы, состоящие в прямой связи с другим элементарным атомом, находятся, независимо от того, связаны ли они главной или побочной валентностью, в его первой сфере или первой зоне. Они могут в свою очередь быть связанными с другими атомами, которые, однако, находятся по отношению к центральному атому во второй зоне и не связаны с ним непосредственно в валентно-химическом отношении. Для теоретического рассмотрения соединений высшего порядка важно установить в каждом отдельном случае, сколько атомов находится в первой сфере. Число, которое дает ответ на этот вопрос, называют „координационным числом“. Оно указывает, сколько атомов¹⁾ связано в комплексный радикал с атомом, играющим роль центрального. Из различных числовых значений, которые может иметь координационное число элементарного атома, наибольший теоретический интерес представляет „максимальное“ координационное число, дающее максимум атомов, могущих находиться в прямой связи с центральным атомом.

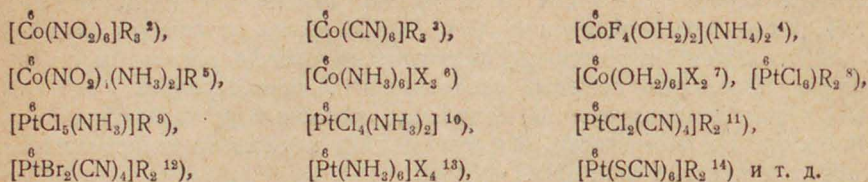
Все соединения, в которых максимальное координационное число достигнуто, мы называем „координационно насыщенными“ соединениями. Но имеются еще многочисленные соединения, которые координационно ненасыщены, т. е. не соответствуют максимальному координационному числу. В то время как теоретическая трактовка координационно насыщенных соединений продвинулась довольно далеко, вопросы строения и конфигурации координационно ненасыщенных соединений гораздо менее изучены. Поэтому мы в дальнейшем будем преимущественно заниматься вопросами, которые связаны с понятием о максимальном координационном числе.

Максимальное координационное число

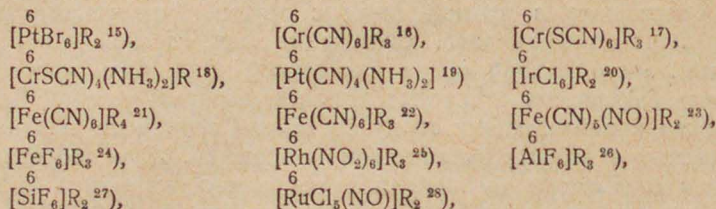
Максимальное значение координационного числа элементарного атома можно установить, исходя из формул строения его молекулярных соединений. Особенно пригодны для этой цели большею частью достаточно устойчивые металлоаммиачные соли. Но и гидраты, комплексные двойные соли и т. д. подходящи для этой цели, хотя и не всегда с тою же степенью уверенности, как металлоаммиачные соли. При этом выяснилось:

¹⁾ [Или атомных групп. А. Г.].

1) что максимальное координационное число большею частью независимо от природы атомов, связанных с центральным атомом¹⁾:



2) что у большинства элементов максимальное координационное число равно 6. Это видно из следующих примеров, которые могут служить дополнением к вышеприведенным:



¹⁾ Координационные числа мы будем обозначать арабскими цифрами.

²⁾ N. W. Fischer, Ann. d. Phys. **74**, 124 (1848); E. Sainte-Evre, C. r. **33**, 166 (1851).

³⁾ C. Zwenger, A. **62**, 157 (1847).

⁴⁾ R. Wagner, B. **19**, 896 (1886).

⁵⁾ O. L. Erdmann, J. pr. [1] **97**, 385 (1866).

⁶⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. **17**, 455 (1898); **19**, 78 (1899).

⁷⁾ C. Marignac, Rech. sur les formes crist. Genève 1855, стр. 19.

⁸⁾ Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie 3 т.

⁹⁾ A. Cossa, B. **23**, 2508 (1890).

¹⁰⁾ C. Gerhardt, C. r. **31**, 241 (1850); A. **76**, 307 (1850).

¹¹⁾ W. Кноп и G. Schnedermann, J. pr. [1] **37**, 461 (1846); E. A. Hadow, J. **1860**, стр. 226.

¹²⁾ N. O. Holst, Bl. [2] **22**, 347 (1874).

¹³⁾ B. Gerdes, J. pr. [2] **26**, 257 (1882).

¹⁴⁾ G. B. Buckton, там же [1] **64**, 65 (1855).

¹⁵⁾ W. Halberstadt, B. **17**, 2965 (1884).

¹⁶⁾ O. T. Christensen, J. pr. (2) **31**, 165 (1885).

¹⁷⁾ J. Rösler, A. **141**, 185 (1867).

¹⁸⁾ A. Reinecke, там же **126**, 113 (1863); O. Nordenskjöld, Z. a. Ch. **1**, 135 (1892).

¹⁹⁾ Th. Wilm, B. **22**, 1542 (1889).

²⁰⁾ J. J. Berzelius, Ann. d. Physik **13**, 470, 527 (1828); **15**, 208 (1829);

F. Wöhler, там же **31**, 167 (1834); C. Claus, J. pr. [1] **39**, 102 (1846).

²¹⁾ Dammer, Handb. d. anorgan. Chem., 3 т.

²²⁾ Там же.

²³⁾ L. Playfair, A. **74**, 317 (1850); K. A. Hofmann, там же **312**, 1 (1900).

²⁴⁾ P. T. Walden, Z. a. Ch. **7**, 331 (1894).

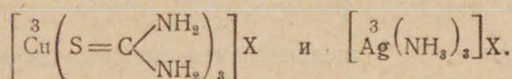
²⁵⁾ C. Claus, J. **1863**, 697; E. Leidié, C. r. **111**, 106 (1890).

²⁶⁾ H. Sainte-Claire Déville, C. r. **42**, 49 (1856); A. ch. [3] **49**, 19 (1857); J. pr. (1) **67**, 364 (1856).

²⁷⁾ J. J. Berzelius, Ann. d. Physik **1**, 172 (1824).

²⁸⁾ A. Joly, C. r. **107**, 994 (1888)

Спрашивается, у всех ли элементов максимальное координационное число равно 6. — Нет, не у всех, хотя по причинам, которые должны быть связаны с внутренней структурой и объемными размерами центральных атомов, число это выступает на передний план. Также при построении кристаллов, которое, как мы еще увидим, в значительной степени происходит в соответствии с законами координации, координационное число 6 является преобладающим. Из низших координационных чисел чаще всего приходится иметь дело с числами 3 и 4. Так, например, максимальное координационное число 3 характерно для многочисленных молекулярных соединений с центральным атомом кислорода, а также для комплексных соединений солей серебра и одновалентной меди. Здесь следует упомянуть хотя бы соединения:



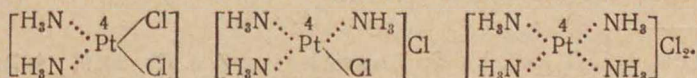
Максимальное координационное число 4 особенно характерно для углерода; этот элемент может, как известно, связывать максимально 4 атома, но никак не больше; так образуются производные метана Ca_4 , центральный углерод которых координационно насыщен. Таким образом у углерода число главных валентностей и максимальное координационное число имеют одно и тоже числовое значение; этим объясняется тот факт, что дифференциация (подразделение) обоих понятий произошла так поздно.

Координационное число 4 присуще также обоим соседним с углеродом элементам, а именно бору и азоту. Как бор, так и азот трехвалентны, что следует из состава соединений $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ и NH_3 , а также из состава хлоридов BCl_3 и NCl_3 . Если же эти элементы обладают максимальным координационным числом 4, то они должны обладать способностью к образованию комплексных радикалов RA_4 .

С этим вполне согласуются факты, как видно из существования борфтористоводородной кислоты и аммонийных солей:



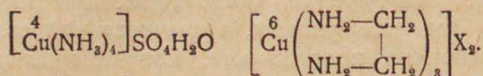
Координационное число 4 характерно также для двухвалентной платины:



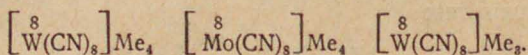
Напротив, четырехвалентной платине соответствует координационное число 6 (смотри переходные ряды на стр. 50), так что мы здесь имеем интересный случай зависимости величины координационного числа от валентного состояния центрального атома¹⁾. Совершенно аналогично ведет

¹⁾ [Относительно связи между валентностью и координационным числом см. дополнения на стр. 367. А. Г.].

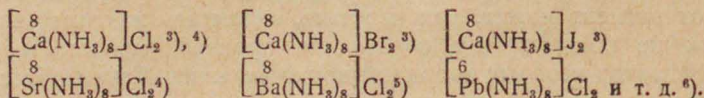
себя медь, которой в одновалентном состоянии соответствует координационное число 3 (смотри выше), в двухвалентном же, смотря по роду соединений, координационное число 4 или 6:



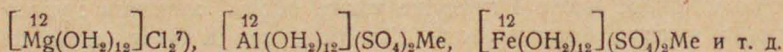
Что касается соединений, центральным атомам которых соответствуют координационные числа выше 6, то на этот счет имеется весьма скудный экспериментальный материал. Координационным числом 8 обладают молибден и вольфрам в двойных цианидах: ¹⁾



Осмий во фториде OsF_8 , щелочноземельные металлы — кальций, стронций, барий — и тяжелый металл — свинец ²⁾ также показывают в высших аммиачных соединениях координационное число 8:

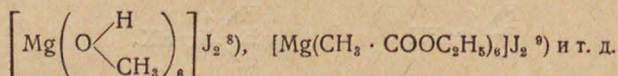


Магний, алюминий и некоторым другим металлам в додекагидратах их солей:



возможно, следует приписать координационное число 12.

Как раз у этих и у родственных им металлов координационное число как будто зависит от природы координированных около центрального атома молекул, а также от природы ионогенных отрицательных остатков. Так, например, в других молекулярных соединениях магний обычно обнаруживает координационное число 6, а не 12.



Но эти случаи слишком еще мало исследованы, чтобы на основании их можно было сделать общие выводы.

¹⁾ Chilesotti, C. 1905, I, 597; Rosenheim, Z. a. Ch. 54, 97 (1907); K. von der Heide и K. A. Hofmann, там же 12, 277 (1896); O. Olsson, B. 47, 917 (1914); O. Collenberg, Z. a. Ch. 102, 247 (1918).

²⁾ [Все же наличие в этих аммиачных соединениях координационного числа 8 не может считаться окончательно установленным. А. Г.].

³⁾ G. F. Hüttig, Z. a. Ch. 123, 31 (1922).

⁴⁾ H. Rose, Ann. d. Phys. 20, 154 (1830); G. F. Hüttig, Z. a. Ch. 124, 322 (1922).

⁵⁾ M. Joannis, C. r. 112, 337 (1891).

⁶⁾ W. Biltz и W. Martin, Z. a. Ch. 124, 230 (1922).

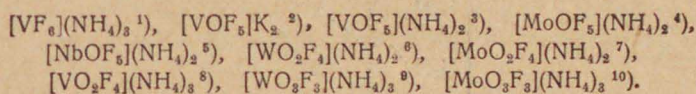
⁷⁾ Van't Hoff и Meyerhoffer, Ber. d. Berl. Akad. 1897, 138.

⁸⁾ B. Menshutkin, C. 1906, I, 334, 335.

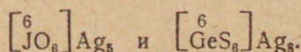
⁹⁾ E. Blaise, там же 1905, I, 346.

Координационная емкость многовалентных атомов и атомных групп

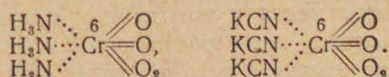
Для исчерпывающего определения понятия координационного числа мы должны еще ответить на вопрос, занимают ли двухвалентные атомы два координационных места или только одно. Ответ на этот вопрос дает рассмотрение эмпирического состава комплексных радикалов, в образовании которых принимают участие двухвалентные атомы. Если бы двухвалентные атомы занимали два координационных места, то заключающие один подобный атом R' радикалы, отвечающие типу MR_6 (где R — одновалентный атом), должны были бы иметь состав, отвечающий формуле $MR'R_4$, а не формуле $MR'R_8$. Так, например, предельный тип комплексного радикала, в образовании которого одновременно принимают участие кислород и фтор, должен был бы отвечать составу $[MOF_4]$. Однако, ниже приводимые примеры показывают, что это не так:



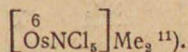
Состав этих соединений показывает, что и двухвалентные атомы, как, например, атомы кислорода, занимают только одно координационное место. Тот же вывод следует из рассмотрения формул предельных типов солей кислородных кислот, а также сульфосолей:



К сказанному следует добавить, что и перекисная группа O_2 металлических перекисей занимает только одно координационное место, как это ясно видно на примере продуктов присоединения четырехокси хрома:



Что и трехвалентные элементы занимают только одно координационное место следует из состава нитрилопентахлороосмиатов:



Отлично от этих многовалентных атомов ведут себя многовалентные радикалы, состоящие из нескольких атомов, как например, остаток щаве-

¹⁾ E. Petersen, B. 21, 3258 (1888).

²⁾ Там же.

³⁾ Там же.

⁴⁾ F. Mauro, там же 15, 2510 (1882); G. 19, 179 (1889).

⁵⁾ C. Marignac, A. ch. [4] 8, 37 (1866).

⁶⁾ Тот же, там же [3] 69, 65 (1863).

⁷⁾ Delafontaine, Arch. sc. phys. nat. 30, 240.

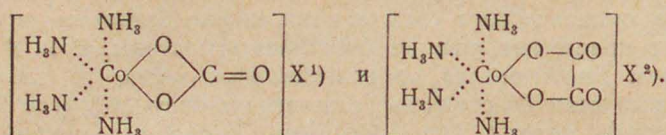
⁸⁾ E. Petersen, B. 21, 3259 (1888).

⁹⁾ C. Marignac, A. ch. [3] 69, 65 (1863).

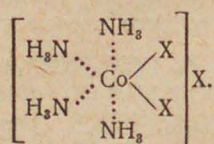
¹⁰⁾ F. Mauro, Z. a. Ch. 2, 25 (1892).

¹¹⁾ A. Werner и K. Dinklage, B. 34, 2698 (1901).

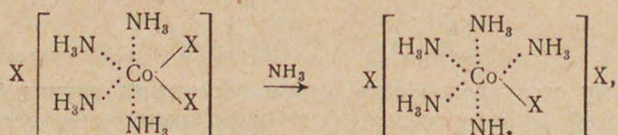
левой кислоты C_2O_4 , остаток угольной кислоты CO_3 , сернокислый остаток SO_4 и т. д. Так как указанные радикалы связаны с атомом металла двумя различными атомами, то они могут занимать два координационных места. Обстоятельство это действительно имеет место для CO_3 и C_2O_4 в карбонатотетраммин- и оксалатотетрамминкобальтовых солях строения:



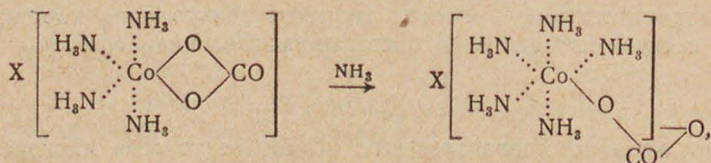
В смысле строения и химических свойств эти соединения совершенно соответствуют диацитотетрамминовым солям



Подобно тому как при действии аммиака на диацитдосоли сначала только один кислотный остаток переходит во внешнюю сферу и оказывается тем самым в не прямой связи с кобальтом:



аналогичное явление имеет место и при действии аммиака на карбонатотетраммины. И в этом случае первоначально только одна главная валентность кислотного остатка насыщается в пределах внешней сферы ³⁾:



при чем образуется комплексная соль, в которой остаток угольной кислоты занимает только одно координационное место.

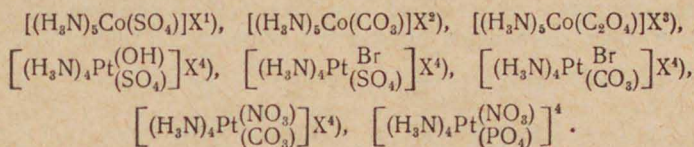
В этой пентаминовой соли многовалентный кислотный остаток, непосредственно связанный с атомом кобальта только одной валентностью, имеет столь же неионогенный характер, как и в карбонатотетрамминовой соли, в которой он связан с кобальтом при помощи обеих валентностей.

¹⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 2, 281 (1892).

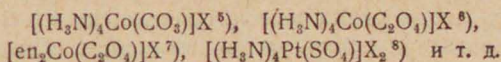
²⁾ S. M. Jørgensen, там же 11, 429 (1896).

³⁾ A. Werner, B. 36, 2378 (1903).

Многовалентные кислотные остатки, состоящие из нескольких атомов, могут, следовательно, занимать одно или несколько координационных мест. Можно привести следующие примеры, в которых многовалентный кислотный остаток занимает только одно координационное место:



Два координационных места подобные остатки занимают в следующих солях:



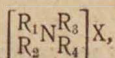
Из вышеприведенного ясно, что в прямой связи с металлическим атомом могут находиться и несколько многовалентных кислотных остатков.

Пространственная интерпретация координационного числа

Из того факта, что максимальное координационное число для большинства элементов одинаково (равно шести) и не зависит от химической природы координированных атомов, мы должны сделать вывод, что это числовое понятие в значительной степени независимо от запаса средств элементарных атомов. Если же это так, то смысл координационного числа должен заключаться в том, что оно характеризует *пространственные соотношения*, что оно указывает нам, сколько атомов могут пространственно расположиться в пределах первой (внутренней) сферы другого элементарного атома.

Каково же в отдельных частных случаях пространственное расположение координированных атомов около центрального атома?

О пространственном строении соединений с координационным числом три мы пока еще не знаем ничего определенного. У углерода, максимальное координационное число которого равно четырем, четыре связанных с углеродом атома располагаются по вершинам тетраэдра, в центре которого находится углеродный атом (Вант Гофф и Лебель). Точно так же и в случае аммонийных солей формулы



¹⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] 31, 269 (1885).

²⁾ A. Werner и N. Goslings, B. 36, 2378 (1903).

³⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 11, 418 (1896).

⁴⁾ P. T. Cleve, K. Sv. Akad. Handl. 7, Nr. 6, 9 (1868); 10 Nr. 9, 13 (1872).

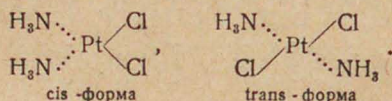
⁵⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 2, 282 (1892).

⁶⁾ S. M. Jørgensen, там же 11, 429 (1896).

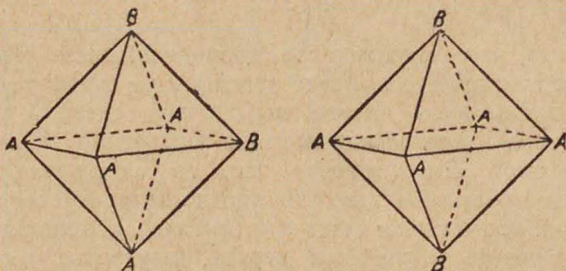
⁷⁾ A. Werner и A. Vilmos, там же 21, 145 (1899).

⁸⁾ P. T. Cleve, Om Ammoniakaliske Platina Föreningen 1866, стр. 72.

наблюдаемые явления изомерии приводят к принятию тетраэдрической группировки радикалов R вокруг атома азота. Для комплексных же соединений двухвалентной платины доказано плоскостное расположение четырех координированных групп вокруг платинового атома. Это воззрение проще всего объясняет тот факт, что комплексные соединения $[(H_3N)_2PtCl_2]$ существуют в двух изомерных формах с идентичной структурой.



На примере многочисленных соединений, в которых координационное число центрального атома равно шести, с несомненностью выяснилось, что мы имеем дело с октаэдрическим расположением, т. е. что шесть координированных групп расположены в вершинах октаэдра, в центре которого находится центральный атом. Если все шесть координированных групп идентичны, то мы имеем дело с правильным октаэдром. Для случая, когда две из шести координированных групп отличны от четырех других, такая модель требует существования двух стереоизомерных форм:



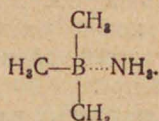
Этот важный вывод теории был экспериментально доказан на примере четырех различных элементов: платины, кобальта, хрома и иридия. Точно также удалось подтвердить на опыте и другое следствие октаэдрической модели, а именно способность ряда определенным образом построенных комплексных соединений существовать в виде оптически-деятельных форм, обнаруживающих равное по величине, но противоположное по знаку вращение плоскости поляризации. На этих явлениях мы подробно остановимся в главе, посвященной изомерии неорганических соединений.

4. Число побочных валентностей (Nebenvalenzzahl)

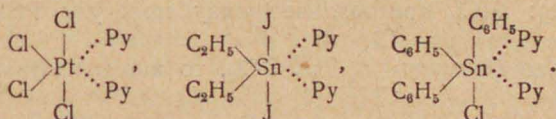
Подобно тому как число, выражающее главную валентность элемента, определяется количеством *одновалентных атомов или атомных групп*, могущих с ним соединиться, число, выражающее побочную валентность элемента определяется количеством *молекул*, могущих вступить в соединение с его атомом.

В триметилборе атом бора располагает одной неиспользованной побочной валентностью. Это обстоятельство и обуславливает способность

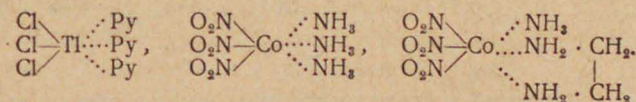
триметилбора давать устойчивое, хорошо кристаллизующееся соединение с одной молекулой аммиака:



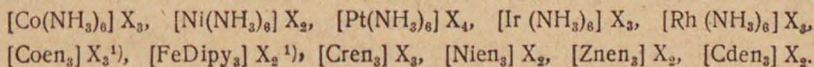
Хлорная платина, диэтилиодное олово и трифенилхлорное олово, в которых кислотные остатки прямо связаны с металлическим атомом, имеют по две свободных побочных валентности и поэтому дают продукты присоединения с двумя молекулами пиридина:



В хлорном таллии, азотистокислом кобальте и т. п., центральные атомы имеют три свободных побочных валентности; в соответствии с этим они присоединяют три молекулы аммиака или аммиа:



Дальнейшее проявление побочных валентностей имеет место при образовании продуктов внедрения, т. е. тогда, когда отрицательные остатки вытесняются во внешнюю сферу и приобретают свойства ионов. Опыт, однако, показал, что число побочных валентностей центральных атомов ограничено некоторым пределом, так же, как и число, выражающее главную валентность. Максимальное число побочных валентностей (в смысле заполнения первой сферы) может быть установлено путем рассмотрения состава и строения предельных типов продуктов внедрения. В дальнейшем я сопоставлю подобные предельные типы на примере металлоаммиачных солей, ибо эта группа соединений особенно хорошо изучена:



Из приведенного обзора видно, что максимальное число побочных валентностей у многих элементов совпадает с координационным числом. Причина этого совпадения с точностью неизвестна²⁾. Весьма вероятно, что во многих случаях проявление побочно-валентных сил в пределах первой сферы регулируется пространственными факторами, выражаемыми координационным числом. Может ли остающийся в распоряжении центрального атома остаток сродства распространить свое действие и на вторую сферу создавая условия для дальнейшего присоединения, пока неизвестно.

¹⁾ Этилендиамин (en) и α, α -дипиридил (Dipy), будучи диаминами, играют роль двух молекул аммиака.

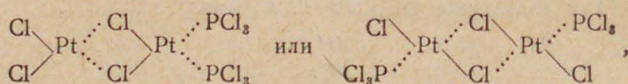
²⁾ См. главу о теории валентных сил Косселя.

Помимо максимального значения, число побочных валентностей элемента может, повидимому, принимать и все другие значения, лежащие ниже максимального. Причину этого можно усмотреть в зависимости числа проявляющихся побочных валентностей элементарного атома от природы присоединяющихся к нему молекул.

Точное установление числа побочных валентностей часто наталкивается на большие затруднения, так как для большинства молекулярных соединений не определены молекулярные веса. Вследствие этого часто нельзя решить, не затрачена ли часть побочных валентностей на полимеризацию простых молекул, благодаря чему у нас могло бы возникнуть неправильное представление об их числе. Для пояснения сказанного приведем следующий пример: PtCl_2 присоединяет одну молекулу PCl_3 . Если бы это

соединение имело формулу $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Pt} \cdots \text{PCl}_3 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$, то в нем платина проявляла бы

только одну побочную валентность. Однако, было показано¹⁾, что это соединение бимолекулярно, так что его строение выражается одной из следующих формул



согласно которым каждый из двух платиновых атомов затрачивает 2 побочных валентности. Поэтому для выяснения вопроса относительно „переменной побочной валентности“ представляется важным накопить экспериментальный материал по молекулярным весам „побочно-валентных“ соединений.

Г. УЧЕНИЕ О ВАЛЕНТНЫХ СИЛАХ И О ВЕЛИЧИНАХ СРОДСТВА, ОТВЕЧАЮЩИХ ИХ ПРОЯВЛЕНИЮ

1. Соотношения между силами главной и побочной валентности

Согласно всему вышесказанному, могло бы создаться впечатление, что силы главной и побочной валентности различны по своей сущности. Ведь, силы главной валентности обуславливают соединение отдельных атомов в молекулы соединений первого порядка, между тем как силы побочной валентности хотя и связаны с определенными отдельными атомами, но с такими, которые уже входят в состав способных к самостоятельному существованию молекул. Силы главной валентности исходят из $-\text{Cl}$, $-\text{Na}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_3$ и т. п., силы побочной валентности из $\cdots\text{OH}_2$, $\cdots\text{NH}_3$, $\cdots\text{ClK}$ и т. д. Однако, все усилия провести резкую грань между силами главной и побочной валентности были безуспешны. С течением времени становится все более ясным, что подразделение валентных сил на главные и побочные является только вспомогательной временной мерой, без которой нам не удастся обойтись в настоящий переходный период учения о валентности.

¹⁾ A. Rosenheim и W. Löwenstamm, Z. a. Ch. 37, 394 (1903).

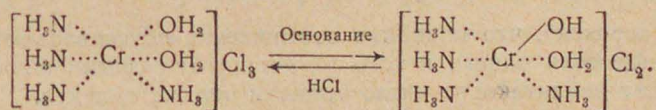
В действительности же силы главной и побочной валентности чрезвычайно близки друг к другу и может быть даже идентичны, если взять за отправную точку теорию валентности Косселя.

Поэтому представляется естественным, что существуют соединения, по отношению к которым наше определение главных и побочно-валентных сил оказывается несостоятельным. Так, например, в случае нитропруссиды натрия, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]\text{Na}_2$ или карбонил-ферроцианида калия $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})]\text{K}$ мы можем с одинаковым правом считать группы NO или CO связанными силами главной или побочной валентности, поскольку обе эти группы могут фигурировать в составе соединения либо в виде одно- или двух-валентного радикала — $\text{N}=\text{O}$ или $\text{>C}=\text{O}$, либо в виде способных к самостоятельному существованию молекул¹⁾.

Родство природы главной и побочной валентностей явствует, например, из того факта, что насыщение сил побочной валентности происходит преимущественно между такими атомами, которые также имеют явно выраженную тенденцию к образованию молекул соединений первого порядка.

Соли щелочных или щелочноземельных металлов, окислы которых отличаются своей устойчивостью, образуют с водой или со спиртом характерные гидраты или алкоголяты. С другой стороны, соли элементов, образующих устойчивые сульфиды, как, например, соли ртути, серебра и платины легко дают продукты присоединения с сернистыми алкилами. Другие элементы этого же рода, как, например, железо, мышьяк, сурьма, выделяют по своей способности давать сульфосоли. Отличающиеся своей устойчивостью галогениды платиновых металлов, в частности, хлорная платина, хлористый палладий, а также хлорное золото, дают очень устойчивые галогеносоли. Можно было бы привести еще некоторые аналогичные случаи.

Об отсутствии принципиального различия сил главной и побочной валентности в первую очередь с особенной ясностью свидетельствуют соотношения между аква- и гидроксоосолями. Эти соотношения мы рассмотрим на примере соединений хромитетрамминового ряда²⁾.



Эти взаимные превращения протекают с необычайной легкостью и притом, как это может быть показано на примере аналогично построенных этилендиаминовых соединений, без каких бы то ни было пространственных перегруппировок. Если стать на точку зрения резкого разграничения сил главной и побочной валентности, то при отщеплении HCl одна единица побочной валентности должна была бы превратиться в „главную“, а при присоединении HCl к гидроксосоли должно было бы иметь место обратное явление, при чем и то и другое явление совершенно не сопровождалось бы каким-либо пространственным перемещением молекулы OH_2 или

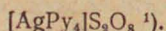
¹⁾ [Если принять группу NO в нитропруссиде связанной главной валентностью, то мы имели бы в этом соединении четырехвалентное железо. А. Г.]

²⁾ P. Pfeiffer, B. 40, 3126 (1907); Z. a. Ch. 56, 261 (1907).

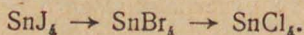
группы ОН. Принятие такого взаимного превращения главной и побочной валентностей внесло бы только излишнее усложнение в описание фактического положения вещей.

Весьма своеобразным явлением следует считать неоднократно наблюдавшееся на опыте увеличение эффективности сил главной валентности путем одновременного насыщения побочно-валентных сил. Сущность этого явления еще не вполне ясна.

Так, многие высшие окисы, которые сами по себе неустойчивы, стабилизируются путем присоединения окисей основного характера. Это относится, например, к трехокиси железа FeO_3 , которая устойчива только в составе ферратов, $[\text{FeO}_4]\text{Me}_2$, далее к окисям, отвечающим броматам, а также к многочисленным надкислотам, которые не могут быть изолированы в свободном состоянии. Сказанное относится и к высшим галогенным соединениям. Так, трех- и четыреххлористый марганец в свободном состоянии не выделены, однако они стабилизируются в форме соответствующих двойных солей. Точно также четыреххлористый свинец в форме двойных хлоридов оказывается гораздо более устойчивым, нежели в свободном состоянии. К этой же категории явлений следует причислить и то обстоятельство, что в высшей степени неустойчивые соли трехвалентного кобальта CoX_3 становятся устойчивыми в результате присоединения аммиака. Замечательно, что двухвалентное серебро пока могло быть получено только в виде опять-таки комплексного соединения, а именно тетрапиридин-персульфата:



То обстоятельство, что силы побочной валентности могут возрастать параллельно росту величины сродства отвечающей проявлению главной валентности, вытекает, между прочим, из одной из работ П. Пфейффера²⁾, показавшего, что у галогенных соединений олова тенденция к образованию молекулярных соединений растет в ряду.



Весьма вероятно, что подобные соотношения обуславливают тот факт, что различные соли одного и того же металла (с разными анионами) часто присоединяют неодинаковое число одних и тех же молекул.

Обратное явление, т. е. ослабление сил главной валентности под влиянием насыщения побочной — также известно. Примером могут служить хотя бы некоторые соединения железа. В то время как соли двухвалентного железа, вообще говоря, неустойчивы и при действии кислорода воздуха легко переходят в трехвалентное состояние, комплексные соединения железа, в которых атом железа соединен с тремя молекулами α -дипиридила или тремя молекулами о-фенантролина, показывают совершенно обратные соотношения. В этом случае трехвалентное состояние может быть сохранено только при принятии совершенно определенных мер предосторожности. Вообще же в этом случае соединения трехвалентного железа с величайшей легкостью переходят в двухвалентное состояние.

¹⁾ G. A. Barbieri, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 21, II, 88 и 151 (1912).

²⁾ P. Pfeiffer и O. Halperin, Z. a. Ch. 87, 335 (1914).

2. Величины сродства, отвечающие силам главной и побочной валентностей

Прежде всего следует указать, что различным атомным связям может соответствовать различное количество затраченного сродства. Измерение количества сродства экспериментальным путем имеет очень большое теоретическое и практическое значение.

В сравнимых случаях при проявлении сил главной валентности вообще затрачивается больше сродства, чем при проявлении побочной валентности. Это вытекает из следующего рассуждения: атомы, запас сродства которых уже в значительной мере использован, будут, вообще говоря, обладать меньшим количеством свободного сродства, нежели атомы, сродство которых еще не затрачено¹⁾. Так, например, кислородный атом воды будет в меньшей степени способен к образованию атомных связей, нежели кислородный атом гидроксильной группы. Поэтому мы можем сделать общий вывод, что элементарные атомы, входящие в состав готовых молекул, располагают меньшим количеством свободного, могущего проявиться при образовании новых связей сродства, нежели атомы, входящие в состав радикалов. А так как в первом случае мы имеем дело, главным образом, с силами побочной валентности, а во втором случае (свободные атомы и радикалы) — с силами главной валентности, то отсюда и следует, что, как правило, проявлению побочной валентности отвечает меньшее количество сродства, нежели проявлению главной валентности.

Сравнительные измерения сродства, отвечающего главной и побочной валентностям, производились за последние годы Л. Велером²⁾, Ф. Эфраимом³⁾, В. Бильцем⁴⁾ и их сотрудниками⁵⁾ на примере многочисленных соединений. Для соединений, диссоциирующих с выделением газообразного компонента, измерялись относящиеся к определенной температуре равновесные упругости диссоциации или же сравнивались температуры, при которых достигалась определенная упругость диссоциации. Полученные цифры дают нам материал для сравнения относительных величин сродства.

Из работ Велера мы приведем здесь данные, касающиеся упругостей разложения и температур разложения некоторых окислов и галогенидов. При этом мы получим представление о величинах сродства, отвечающего силам главной валентности. Величины упругостей для окислов получены косвенным путем, исходя из изучения равновесий между металлом и водяным паром.

¹ Об исключениях см. в предыдущей главе. См. также дополнительную главу о природе сил комплексобразования.

² L. Wöhler и S. Streicher, B. 46, 1591 (1913); L. Wöhler и Balz, Z. El. Ch. 27, 406 (1921).

³ Fr. Ephraim и сотр., B. 45, 1322 (1912); 46, 3103 (1913); 48, 41, 638, 1770 (1915); 49, 2007 (1916); 51, 644, 706 (1918); 52, 940 (1919); Ph. Ch. 81, 513, 539 (1913).

⁴ W. Biltz, Z. a. Ch. 89, 141 (1914); 109, 132 (1920); 124, 243 (1922); W. Biltz и G. F. Hüttig, там же 109, 89 (1920); 114, 241 (1920); 119, 115 (1921); W. Biltz и W. Stollenwerk, там же 114, 174 (1920); 119, 97 (1921); W. Biltz и B. Fetkenheuer, там же 89, 134, 156 (1914).

⁵ См. также литературную сводку у R. Abegg'a, B. 36, 3684 (1903); см. далее H. Euler, B. 36, 3400 (1904) (о комплексных ионах цинка и кадмия).

Соединение	Температура в °C	Давление O ₂ в мм Hg
CoO	450	$4,574 \cdot 10^{-26}$
NiO	450	$5,181 \cdot 10^{-26}$
CuO	450	$1,963 \cdot 10^{-25}$
Cu ₂ O	450	$7,561 \cdot 10^{-26}$
.....
SnO ₂	800	$2,107 \cdot 10^{-13}$
SnO	800	$6,771 \cdot 10^{-14}$

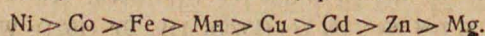
Соединение	Цвет	Температура в °C	Давление Cl ₂ в атм.
PtCl ₄	Красно-бурый	370	1
PtCl ₃	Черно-зеленый	435	1
PtCl ₂	Коричн.-зеленый	581	1
PtCl	Желто-зеленый	582(?)	1

У хлоридов платины особенно бросается в глаза, что температуры разложения (или образования) PtCl₂ и PtCl почти совпадают, между тем как соответствующие величины резко возрастают в направлении от PtCl₄ к PtCl₂, при чем PtCl₃ занимает промежуточное положение.

Эфраим определял температуры разложения многочисленных иодистых солей гексамминов двухвалентных металлов, т. е. соединений [Me(NH₃)₆]J₂ при давлении аммиака в 500 мм.

	Температура разложения в °C	Атомные объемы металлов
[Ni(NH ₃) ₆]J ₂	225,5	6,6
[Co(NH ₃) ₆]J ₂	188	6,8
[Fe(NH ₃) ₆]J ₂	174	7,1
[Cu(NH ₃) ₆]J ₂	115	7,1
[Mn(NH ₃) ₆]J ₂	164	7,4
[Zn(NH ₃) ₆]J ₂	55,5	9,1
[Cd(NH ₃) ₆]J ₂	97,5	12,9
[Mg(NH ₃) ₆]J ₂	20	14,0

Из этой таблицы, в которой приведены также атомные объемы отдельных металлов, видно, что наиболее устойчивым является гексамминниккель-иодид, а наименее устойчивым гексамминмагнийиодид. Остальные соединения занимают промежуточное положение, располагаясь в следующий ряд:



В общем, температура диссоциации падает с ростом атомного объема металла. Исключением являются [Mn(NH₃)₆]J₂ и [Cd(NH₃)₆]J₂. Если атом-

ный объем металла больше 14,0, то соответствующие галогениды при комнатной температуре уже не образуют гексамминов. Это выполняется на примере галогенидов ртути и олова. Галогениды металлов с наибольшим атомным объемом, как, например, CaX_2 , SrX_2 и BaX_2 присоединяют максимум восемь молекул NH_3 .

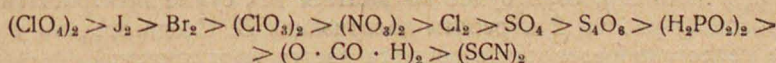
[Согласно современным представлениям, нет оснований ожидать скольнибудь простой зависимости между атомным объемом металла и устойчивостью образующегося комплекса, ибо объем атома металла вообще не равен объему более или менее поляризованного иона металла, в действительности заключающегося в комплексе. Определяющим фактором устойчивости является именно этот последний. Объем катиона всегда меньше объема соответствующего нейтрального атома, но уменьшение объема при переходе от нейтрального атома к двухвалентному катиону неодинаково для разных металлов А. Г.]

Если сравнивать гексаммины двухвалентных металлов, варьируя кислотные остатки при одном и том же центральном атоме, то получается следующая картина (данные Эфраима; в качестве примера приводятся цифры для солей никкеля):

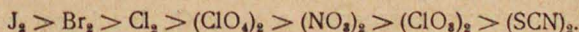
	Абсолютная температура диссоциации	Давление NH_3		Абсолютная температура диссоциации	Давление NH_3
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$.	518	1 атм.	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	449,5	1 атм.
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	508,5	1 "	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$. . .	416,5	1 "
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	482	1 "	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{S}_4\text{O}_6$. . .	406,5	1 "
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_3)_2$.	478	1 "	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	368	1 "
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. .	465,5	1 "	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{H})_2$	308,5	1 "
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{S}_2\text{O}_8$. . .	459,5	1 "	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2$.	307,5	1 "

Прочность связи молекул NH_3 , координированных около атома никкеля, является, таким образом, функцией от природы ионогенно связанных кислотных остатков¹⁾. То же самое относится и к соответствующим соединениям цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ с той только разницей, что здесь определяющие устойчивость кислотные остатки располагаются в несколько иной последовательности:

Соли никкеля:



Соли цинка:



¹⁾ Приводимые Эфраимом температуры разложения не строго сравнимы, так как число молекул NH_3 , первично отрывающихся от разных гексамминов, не всегда одинаково.

Причина этого различия заключается, по Эфраиму, в том, что сродство аммиака к соли зависит от двух противоположных факторов, из которых один определяется природой металла, а другой — природой отрицательного остатка. В действительности, мы всегда имеем дело с результирующей этих двух величин, при чем конечный эффект может быть весьма различным даже в случае аналогично построенных соединений.

[Эти соображения Эфраима получили дальнейшее глубокое развитие в работах Бильца и Гримма. Бильц и Гримм следующим образом рассматривают процесс образования аммиаката из твердой соли и газообразного аммиака: в решетке исходной соли типа AB расстояние между ионами A и B имеет некоторое определенное значение. Для присоединения аммиака к иону A (катиону) прежде всего необходимо раздвинуть ионы A и B до расстояния, характеризующего решетку получающегося аммиаката. Это раздвигание ионов сопряжено с затратой энергии E , при чем эта затрата будет тем больше, чем больше энергия решетки исходной соли. С другой стороны процесс присоединения дипольных молекул аммиака к катиону будет сопровождаться выделением энергии A . Теплота образования аммиаката может быть представлена выражением

$$Q = A - E.$$

Возможность или невозможность образования в каждом частном случае аммиаката определяется соотношением величин A и E . В тех случаях, где E очень велико, например, у фторидов и окисей щелочных и щелочноземельных металлов, энергии взаимодействия между катионом и аммиаком оказывается недостаточно для перекрытия E , и аммиакаты не получаются.

Если дело идет о типично гетерополярных солях, то работу E можно в первом приближении отождествлять с электростатической работой раздвигания ионов A и B от расстояния r_0 (в исходной соли) до r (в продукте реакции).

Эта величина E будет, вообще говоря, уменьшаться с увеличением объема анниона, и потому понятно, что если сравнивать по устойчивости галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, то иодиды оказываются устойчивее, чем бромиды, а бромиды устойчивее, чем хлориды. Бильц называет подобные ряды по устойчивости нормальными. Нормальные ряды характерны для катионов главных подгрупп периодической системы, но они наблюдаются в некоторых случаях и применительно к катионам побочных подгрупп, а именно там, где энергия взаимной поляризации катиона и аниона сравнительно невелика (соединения Ni , Co , Fe , Mn и т. п.). Там, где энергия взаимной поляризации катиона и аниона велика, работа раздвигания ионов исходной соли будет выражаться как сумма электростатической (кулоновской) работы E и работы поляризации D . Следовательно, в общем случае теплота образования аммиаката дается выражением:

$$Q = A - E - D.$$

Так как поляризуемость возрастает в ряду Cl , Br , I , то можно предполагать, что величина D будет больше всего для иодидов и меньше всего для хлоридов. Из уравнения:

$$Q = A - E - D,$$

однако, следует, что при значительной величине D может иметь место частичное или даже полное „обращение“ ряда. Обращенными рядами Бильц называет ряды, в которых устойчивость падает в последовательности Cl, Br, J.

Типичный обращенный ряд мы имеем на примере тетрааминов двухвалентной платины¹⁾.

Для типичных гетерополярных солей членом D можно пренебречь и тогда получается уже приведенное выше выражение:

$$Q = A - E.$$

Устойчивость аммиаков вообще растет с увеличением заряда и уменьшением радиуса катиона. А. Г.]

Весьма любопытными являются также данные Эфраима²⁾ относительно температур диссоциации (абсолютная шкала; 760 мм давления) соединений BaJ_2 и SrJ_2 с SO_2 . Эти данные интересно сопоставить с результатами измерений устойчивости аммиаков галогенидов лития, произведенных Бонифуа³⁾.

	$4SO_2$	$2SO_2$		$4NH_3$	$1NH_3$
BaJ_2	285,5	322,5	LiCl	286	386
SrJ_2	307	ок. 315,5	LiBr	321	369
	$p=760 \text{ мм}$			$p=760 \text{ мм}$	

Из соединений, заключающих четыре молекулы SO_2 , более устойчивым является соединение стронция. Наоборот, у соединений, заключающих две молекулы SO_2 , более устойчиво соединение бария. Подобная же своеобразная инверсия устойчивости наблюдается и в случае аммиаков хлористого и бромистого лития.

Бильц⁴⁾ и Гюттиг⁵⁾ наблюдали совершенно аналогичные явления. По Бильцу, устойчивость гексааминов никкеля и кобальта возрастает в ряду:

хлорид < бромид < иодид,

между тем как моноамины тех же металлов показывают как раз обратное (хлорид > бромид > иодид).

Диаммины в энергетическом отношении занимают промежуточное положение. Гюттиг изучал температуры разложения аммиаков галогенидов кальция при давлении в 100 мм (см. таблицу).

¹⁾ А. А. Гринберги Б. В. Птицын, Изв. Плат. Инст. вып. 9, стр. 73 (1932).

²⁾ Fr. Ephraïm и J. Kornblum, В. 49, 2007 (1916).

³⁾ J. Bonnefoi, А. ch. [7] 23, 317 (1901).

⁴⁾ Biltz и Fetkenheuer, Z. a. Ch. 89, 139 (1914).

⁵⁾ G. F. Hüttig, Z. a. Ch. 123, 42 (1922); об измерениях устойчивости аммиаков галогенидов стронция см. G. F. Hüttig, там же 124, 322 (1922).

Вещества	t^0	Вещества	t^0	Вещества	t^0
$\text{CaCl}_2, 8\text{NH}_3$	- 2	$\text{CaBr}_2, 8\text{NH}_3$	- 2	$\text{CaJ}_2, 8\text{NH}_3$	- 39
$\text{CaCl}_2, 4\text{NH}_3$	+ 7	$\text{CaBr}_2, 6\text{NH}_3$	+ 50	$\text{CaJ}_2, 6\text{NH}_3$	+ 112
$\text{CaCl}_2, 2\text{NH}_3$	+ 126	$\text{CaBr}_2, 2\text{NH}_3$	+ 176	$\text{CaJ}_2, 2\text{NH}_3$	+ 226
$\text{CaCl}_2, 1\text{NH}_3$	+ 172	$\text{CaBr}_2, 1\text{NH}_3$	+ 213	$\text{CaJ}_2, 1\text{NH}_3$	+ 236

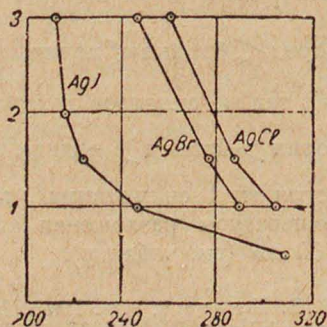
У соединений моно- и диаминового ряда хлориды во всех случаях менее устойчивы, чем бромиды, не говоря уже о иодидах. Однако, в октаминовом ряду, наоборот, иодид является наименее устойчивым соединением.

Эти данные как будто указывают на различие между чистыми продуктами присоединения и продуктами внедрения.

Из дальнейших работ по определению величин сродства, характеризующих проявление сил побочной валентности, приведем здесь еще абсолютные температуры диссоциации аммиакатов галогенидов серебра и закисной меди (Бильц):

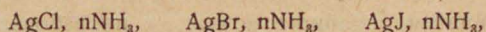
	3NH_3	2NH_3	$1\frac{1}{2}\text{NH}_3$	1NH_3	$\frac{1}{2}\text{NH}_3$
AgCl	260	—	287	304	—
AgBr	246	—	276	288	—
AgJ	212	216	223	246	308
$p=100 \text{ мм}$					
CuCl	283	—	326	417,5	—
CuBr	283	—	339	369	—
CuJ	286,5	298	—	371	390
$p=100 \text{ мм}$					

К этому мы добавим „изобары валентности“ для солей серебра (по оси абсцисс нанесены температуры диссоциации, по оси ординат числа побочных валентностей):



Изобары валентности химических соединений дают нам картину зависимости между температурами диссоциации при некотором определенном

давлении (т. е. величинами, характеризующими термическую устойчивость) и валентными числами. В данном частном случае изобары валентности соединений:



указывают на характер зависимости термической устойчивости аммиакатов солей серебра от числа n побочных валентностей, проявляемых атомом серебра.

3. Силы сродства, как направленные отдельные силы

За последние годы широко распространенный прежде взгляд на то, что валентные силы могут быть отождествляемы с единицами сродства, действующими по определенным направлениям в пространстве (Вант Гоффа), постепенно уступает место иным представлениям, находящимся в лучшем согласии с фактами. В следующем параграфе будет изложена новая теория валентных сил, предложенная Косселем. Так как эта теория исходит из предположения, что валентные силы не являются направленными силами, то представляется желательным предварительно сопоставить имеющиеся аргументы против старого воззрения на природу сил сродства в той форме, как это было сделано Вернером¹⁾.

Рацемизация оптически-деятельных соединений

Известно, что все оптически-деятельные соединения могут превращаться в недеятельные видоизменения.

На трудности, связанные с правильным толкованием явлений рацемизации, указывал уже И. Левкович²⁾:

„В то время как переводение параминдальной кислоты в активные изомеры легко понятно с точки зрения гипотезы Вант Гоффа, объяснение обратного процесса является весьма затруднительным“.

Это действительно так, ибо если оставаться на почве представления о направленных единицах сродства, то для объяснения процесса рацемизации нужно принять, что под действием вызывающих рацемизацию агентов—или замещающие радикалы меняются местами, или же это имеет место по отношению к отдельным единицам сродства, связывающим данные радикалы. Если бы первое предположение было правильным, то должно было бы иметь место такое положение, при котором отдельные радикалы в течение некоторого отрезка времени оставались бы несвязанными с углеродным атомом. Но при таком положении дела они должны были бы проявлять стремление к химическому реагированию с образованием молекул, наиболее устойчивых в условиях опыта. А отсюда следует, что при процессах рацемизации должны были бы образовываться определенные побочные продукты, что не находит опоры в целом ряде случаев, где реакция протекает совершенно гладко. Если же сделать второе предположение (относительно взаимного перемещения направленных единиц сродства), то поскольку эти единицы

¹⁾ A. Werner, *Neuere Anschauungen*, 4 Aufl.

²⁾ J. Lewkowitsch, B. 16, 2722 (1883).

сродства связаны с определенными участками атома, то следует допустить также, что отдельные части атома могут менять свое относительное положение.

Однако, для принятия подобного воззрения потребовалось бы его дальнейшее серьезное обоснование.

Ненасыщенные и кратные связи

Свойства соединений, содержащих так называемые кратные связи, также говорят против представления о силах сродства как о направленных отдельных силах. В основе первоначального взгляда на значение кратных связей лежало предположение, что два атома могут для взаимной связи затрачивать не только одну, но также несколько единиц сродства. Совокупность свойств соединений, заключающих кратные связи, определенно противоречит принятию подобной „усиленной“ взаимной связи атомов, ибо такие атомы гораздо легче поддаются химическим воздействиям, нежели однократно-связанные атомы. Так как относящиеся сюда явления были подробно изучены на углеродистых соединениях и так как полученные при этом результаты могут быть применяемы и к области неорганических соединений, то мы рассмотрим руководящие точки зрения на примере органических соединений.

Как правило, связанные кратной связью углеродные атомы характеризуются повышенной реакционной способностью или, иначе говоря, ненасыщенностью. Кратные связи могут быть, таким образом, рассматриваемы как ненасыщенные участки, которые насыщаются путем присоединения определенных компонентов. Пожалуй, лучшим определением межуатомной связи, характеризуемой несколькими черточками, могло бы служить обозначение „недостаточная“ связь (Lückenbindung).

Плохая согласованность структурных формул соединений, содержащих двойные связи, с химическими свойствами этих соединений, уже давно заставляла разных авторов выступать против представления о кратной связи, осуществляемой при посредстве нескольких единиц сродства. Так, например, В. Лоссен¹⁾ пишет: „Я называю атом кислорода двухвалентным, так как в сфере его притяжения могут удерживаться два атома водорода, два атома углерода и вообще два каких-нибудь атома. Однако, один атом не может дважды находиться в сфере притяжения одного и того же углеродного атома. Подобное представление не имеет смысла. С моей точки зрения так называемые кратные связи многовалентных атомов непонятны“. Против принятия двойных связей высказывался также Ф. В. Гинриксен²⁾. Он считает, что все элементарные атомы, в своих соединениях не достигающие максимальной валентности, должны быть рассматриваемы как ненасыщенные. В соответствии с этим этиленовые и ацетиленовые соединения представляют собой частный случай соединений со свободными (ненасыщенными) валентностями. Однако, в столь простой форме воззрение Гинриксена все же не выдерживает критики, ибо если бы в этилене действи-

¹⁾ W. Lossen, A. 204, 295 (1880).

²⁾ F. W. Hinrichsen, Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre, стр. 223.

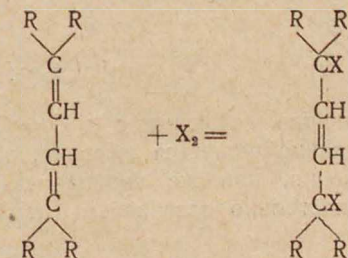
тельно присутствовали свободные валентности, то было бы непонятно, почему нельзя приготовить также таких соединений, как этил, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 -$, этилиден, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} =$, или ненасыщенный триметилен $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 - \\ \text{CH}_2 - \end{matrix}$ и т. д.

С целью лучшего согласования гипотезы кратных связей между атомами со свойствами соответствующих соединений, были высказываемы также некоторые специальные представления о природе двойных связей. Из таких представлений наибольшей известностью пользуется предложенная А. Байером ¹⁾ теория натяжения. Согласно этой теории, единицы сродства углеродных атомов, нормально направленные к вершинам правильного тетраэдра, при образовании двойной связи испытывают некоторое отклонение, которое и создает в системе натяжение, при чем отклоненные от нормального положения единицы сродства стремятся перейти в нормальное путем ликвидации натяжения. С этой точки зрения понятно, что несмотря на наличие „двойной“ связи углеродные атомы этилена легче вступают в химические реакции, нежели углеродные атомы, связанные простой связью. Однако, против этого чисто механического представления, которое сравнивает состояние двойных связей с пружинами в состоянии натяжения, были высказаны различные возражения. Одно из них, например, состоит в том, что этиленовые углеводороды обычно образуются при высоких температурах ²⁾, т. е. в условиях, где столь лабильные системы должны были бы быть неустойчивыми.

Легко видеть, что все эти затруднения являются следствием гипотезы, рассматривающей силы сродства как отдельные направленные единицы.

Свойства углеродистых соединений с несколькими этиленовыми связями

На примере этиленовых соединений, содержащих несколько двойных связей, также известны явления, которые трудно согласовать с представлением о направленных единицах сродства. Байер впервые показал на примере муконовой кислоты, что соединения, в которых взаимное расположение двойных связей изображается формулой $>\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}<$, присоединяют к себе новые компоненты таким образом, что эти последние присоединяются к крайним углеродным атомам, т. е. согласно уравнению:



¹⁾ A. v. Baeyer, B. 18, 2277 (1885).

²⁾ V. Meyer, Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung, B. 23, 582 (1890).

Проявляющийся в этих превращениях относительно сильно ненасыщенный характер крайних углеродных атомов системы объясняется, по Тиле¹⁾, допущением взаимного насыщения остаточного средства рядом стоящих средних углеродных атомов. Благодаря этому обстоятельству, средние углеродные атомы более насыщены, чем крайние, каковые и более склонны к реакциям присоединения. И. Тиле следующим образом графически представляет это состояние так называемых конъюгированных двойных связей: $>C=C-C=C<$.

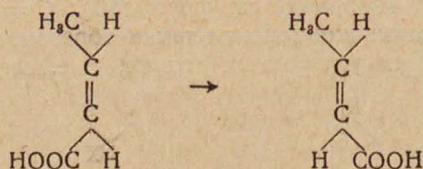
Совершенно очевидно, что подобного рода подразделение средства не может быть согласовано с представлением о дискретных единицах валентности.

Перегруппировки *cis-trans*-изомерных соединений

Согласно Вант Гоффу, отсутствие свободного вращения у соединенных двойной связью углеродных атомов (а отсутствие свободного вращения необходимо принять для объяснения самого факта наличия стереоизомерии этиленовых производных) объясняется тем, что 4 силы средства, принимающие участие в образовании двойной связи, действуют не параллельно друг другу, а под определенным углом, обусловленным расположением сил средства углеродного атома в направлении вершин тетраэдра. Все же это представление трудно привести в согласие с наблюдаемыми на опыте многочисленными взаимными превращениями *cis*- и *trans*-соединений.

Предлагавшаяся для объяснения подобных перегруппировок гипотеза И. Вислиценуса²⁾, принимавшая переход менее устойчивых конфигураций в более устойчивые через посредство промежуточных продуктов присоединения, не смогла выдержать экспериментальной проверки и должна потому считаться неудовлетворительной.

Еще более искусственным представляется объяснение, предложенное Вислиценусом для истолкования изомеризации геометрически-изомерных кротоновых кислот:



Согласно этому объяснению, связанные с $>C=C<$ радикалы должны были бы или непосредственно меняться местами, при чем возникали бы более устойчивые соединения, или же двойная связь обоих углеродных атомов должна была бы настолько ослабляться (например, под действием

¹⁾ J. Thiele, A. 306, 87 (1899).

²⁾ J. Wislicenus, Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen. Bd. XIV d. Abh. d. math. - phys. Kl. d. Königl. Sachs. Ges. d. Wissensch. стр. 33, 55.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
74	8 сверху	$> C = C - C = C <$	$> C = C \underbrace{- C} = C <$

теплоты), что временно возникала бы простая связь, допускающая свободное вращение, затем следовало бы допустить перемещение одного из радикалов с последующим новообразованием двойной связи.

Необходимость привлечения столь сложных представлений уже сама по себе ясно указывает на то, что гипотеза о направленных единицах сродства не выдерживает критики. Если же далее принять во внимание, что эта гипотеза не в состоянии дать сколько-нибудь удовлетворительное объяснение также факту *trans*-присоединения заместителей к ацетиленовой и этиленовой связи¹⁾, то можно сделать вывод о ее непригодности во всяком случае в области явлений, связанных с изомерией соединений этиленового ряда.

Дальнейшие основания

Известно, что многие оптически-деятельные соединения могут быть изомеризуемы в свои антиподы в процессе реакций, затрагивающих асимметрический атом углерода. Этот процесс носит в органической химии название вальденовского обращения. Независимо друг от друга Э. Фишер²⁾, А. Вернер³⁾ и П. Пфейффер⁴⁾ пришли для объяснения вальденовского обращения к представлениям, несовместимым с гипотезой о направленных единицах сродства. Точно также с указанной гипотезой невозможно согласовать новейшие данные о неодинаковой величине сродства, отвечающей в разных случаях однократной химической связи. Все же рассмотренные воззрения дают наглядное представление о „состояниях насыщения“ элементарных атомов в связи с такими свойствами как окраска, реакционная способность и т. д. Далее, они позволяют рассматривать с единой точки зрения казалось бы совершенно разнородные явления из разных областей. Все же они не могут быть принимаемы без дополнительного предположения о неограниченной делимости запаса сродства элементарных атомов.

4. Теория валентных сил Косселя

Наши современные воззрения на строение атомов, согласно которым атомы состоят из положительно заряженных атомных ядер, окруженных вращающимися электронами, число которых зависит от природы атома, непосредственно приводят к выводу, что силы сродства в основном могут быть сведены к электрическим силам. Заслугой В. Косселя⁵⁾ является то, что он основываясь на модели атома, данной Резерфордом и Бором, впервые в общих чертах создал приемлемую электростатическую теорию валентных сил и показал, что с ее помощью могут быть объяснены многие свойства как простых, так и комплексных соединений.

Попытки воспользоваться электростатическими силами для объяснения образования и свойств химических соединений восходят ко временам Бер-

¹⁾ Paul Pfeiffer, Ph. Ch. 48, 39 (1904).

²⁾ E. Fischer, A. 381, 123 (1911); 386, 374 (1912).

³⁾ A. Werner, B. 44, 881 (1911); A. 386, 58 (1912).

⁴⁾ Paul Pfeiffer, A. 383, 123 (1911).

⁵⁾ Ann. d. Phys. 49, 229 (1916), см. также преимущественно K. Fajans, Die Naturwissenschaften 11, 165 (1923).

цели уса. Как известно, его знаменитая электрохимическая теория валентных сил в конце концов оказалась несостоятельной, так как была приложима не во всех случаях, а главное потому, что органические соединения, которые в то время возбуждали особый интерес химиков, в слабой степени проявляют электрохимические свойства. Из новых теорий валентных сил до Косселя наибольшим успехом пользовалась теория И. Штарка¹⁾, принимавшая, что устойчивые равновесные положения атомов в молекулах обусловлены взаимодействием двух родов сил. Одни силы — электрические, природа же других сил, способных действовать на электроны, признавалась пока невыясненной.

Теория Косселя возвращается к введенному Абеггом²⁾ различию между гетерополярной и гомеополярной связью. Наличие гетерополярной связи мы должны предположить прежде всего у таких соединений, которые в растворе более или менее значительно диссоциированы на противоположно заряженные ионы, т. е. у оснований, кислот и солей; но и многочисленные недиссоциирующие соединения, составные части которых явно полярны, как, например, окиси металлов и металлоидов, характеризуются, по Косселю, связями гетерополярного типа.

Чисто гомеополярное строение имеют двухатомные молекулы элементов, как, например, H_2 , Cl_2 , Br_2 , O_2 . Связи С-С в углеродистых соединениях также гомеополярного характера. Между этими чисто гомеополярными и явно гетерополярными связями существуют всевозможные переходные типы, в которых мы, однако, пока плохо ориентируемся³⁾.

Разработанной теории гомеополярной связи еще не существует⁴⁾. Можно лишь с уверенностью сказать, что взаимная связь двух атомов в гомеополярных соединениях осуществляется таким образом, что от каждого из двух атомов один или несколько электронов переходят в кольцо электронов другого атома, не теряя однако, при этом связи с „исходным атомом“, так что, следовательно, после установления связи большее или меньшее число электронов является общим для обоих атомов (см. например, модель H_2 Бора-Дебая).

Теорией *гетерополярных соединений* мы займемся здесь подробнее.

Для того, чтобы два атома могли быть связаны друг с другом гетерополярно при помощи электрических сил, они прежде всего должны получить противоположные электрические заряды. Зарядение атомов происходит таким образом, что электроны переходят от одного атома к другому, в результате чего первый атом приобретает положительный заряд, а второй — отрицательный.

Эта тенденция атомов присоединять или отдавать электроны является следствием стремления их уподобиться благородным газам. В благородном газе неоне (порядковое число 10) вокруг десятикратно положительно заряженного атомного ядра вращаются десять электронов, расположение которых таково, что два электрона находятся на внутреннем шаровом слое, в то время как остальные восемь вращаются во внешнем шаровом слое.

¹⁾ Die Prinzipien der Atomdynamik 3, Leipzig 1913.

²⁾ Z. a. Ch. 50, 309 (1906).

³⁾ [См. дополнительную главу о природе сил комплексообразования. А. Г.]

⁴⁾ [См. дополнительную главу о природе сил комплексообразования. А. Г.]

Не исключена возможность того, что электроны эти в каждый данный момент располагаются в вершинах куба. В нейтральном атоме фтора (порядковое число 9) имеются девять электронов ($2 + 7$), из которых семь помещаются во внешнем слое. Когда атом фтора присоединяет еще один электрон, то у него оказывается такое же количество электронов и такая же конфигурация, как у неона. Однако, в то время как атом неона электронейтрален, „дополненный атом фтора“ обладает избыточным отрицательным зарядом; таким образом мы имеем дело с ионом фтора F^- . Атому кислорода с его восемью ($2 + 6$) электронами (порядковое число 8) нехватает до типа неона еще двух электронов, атому азота с семью ($2 + 5$) электронами (порядковое число 7) — еще трех. Если добавить недостающие электроны во внешнее кольцо, то получается дважды отрицательно заряженный атом кислорода или соответственно трижды отрицательно заряженный атом азота и т. д. Следовательно, мы видим, что предшествующие неону в периодической системе неметаллы, при переходе в ионы (в тип неона), воспринимают столько электронов, сколько соответствует их валентности по водороду.

Как раз обратные соотношения наблюдаются у следующих за неоном металлов: натрия (число электронов $11 = 2 + 8 + 1$), магния (число электронов $12 = 2 + 8 + 2$), алюминия (число электронов $13 = 2 + 8 + 3$). Для достижения типа неона эти элементы отщепляют те электроны, которые находятся в третьем (внешнем) слое и переходят таким образом, теряя один, два или три электрона, в ионы Na^+ , Mg^{++} , Al^{+++} . Следовательно, число отданных электронов соответствует валентности элементов по кислороду.

Для элементов, группирующихся вокруг остальных благородных газов, имеют место совершенно аналогичные соотношения. Атом аргона содержит вне положительного ядра $18 = 2 + 8 + 8$ электронов, т. е. на восемь больше, чем атом неона. Эти восемь новых электронов располагаются в третьем слое и вращаются вокруг центрального ядра, вероятно, так, что и они в каждый момент времени находятся в вершинах куба. Опять-таки мы находим, что следующие за аргоном металлы: калий (число электронов $19 = 2 + 8 + 8 + 1$), кальций (число электронов $20 = 2 + 8 + 8 + 2$) и скандий (число электронов $21 = 2 + 8 + 8 + 3$), отдавая электроны, стремятся к типу аргона, при чем образуются металлические ионы: K^+ , Ca^{++} и Sc^{+++} , избыточные положительные заряды которых соответствуют валентности указанных элементов по кислороду. Опять-таки оказывается, что предшествующие аргону неметаллы (Cl, S, P) могут присоединять один, два или три электрона, образуя отрицательные ионы Cl^- , S^{--} , P^{---} (соответственно валентности элементов по водороду); но кроме этого неметаллы Cl, S, P могут достичь типа благородного газа еще таким образом, что они, подобно металлам, отдают электроны¹⁾. Атом хлора, теряя 7 из своих $2 + 8 + 7$ электронов, электроны третьего кольца, переходит в тип неона и приобретает семикратный положительный заряд; атом серы, отдавая из своих электронов ($2 + 8 + 6$) шесть и достигая таким образом также типа неона, заряжается шестикратно положительно и т. д. Так возникают положительно заряженные ионы неме-

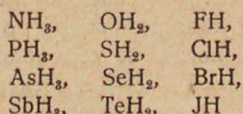
¹⁾ То же относится и к атомам азота.

галлов: $\text{Cl}^{+}+++$, S^{+++} , величины заряда которых соответствуют максимальной валентности этих неметаллов по кислороду.

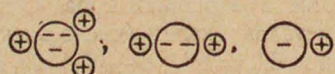
Таким образом, найденная Абеггом закономерность, заключающаяся в том, что у многих неметаллов сумма валентностей по водороду и кислороду $= 8$, например, у хлора $1 + 7$, у серы $2 + 6$, у фосфора $3 + 5$ и т. д., находит себе простое объяснение в структуре внешних электронных слоев элементарных атомов.

По Косселю, взаимодействие противоположно заряженных атомов, а следовательно и валентные силы гетерополярных соединений, определяются законом Кулона, согласно которому положительно и отрицательно заряженные частицы взаимно притягиваются прямо пропорционально произведению зарядов и обратно пропорционально квадрату расстояния. Из этого, однако, в полном соответствии с воззрениями Вернера (см. стр. 71) следует, что нельзя рассматривать валентные силы как направленные силы, ибо, как известно, в электростатическом поле каждый заряд притягивает или отталкивает всякий другой. Принимая, что весь заряд сосредоточен в центре иона, Коссель приобретает возможность оценить порядок величины электрических сил, действующих в молекулах. При таком допущении взаимодействие двух ионов, согласно закону Кулона, является простой функцией величины заряда и расстояния между центрами ионов, т. е. ионных радиусов или ионных объемов¹⁾.

Соображения Косселя весьма эффектно оправдываются на водородистых соединениях элементов группы фтора, кислорода и азота. Эти соединения:



могут быть изображены с помощью трех символов:



Водородные ионы изображены относительно маленькими кружочками, так как эти ионы представляют собою крохотные ядра атомов водорода.

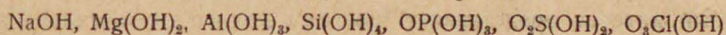
Эти формулы Косселя делают понятным тот факт, что устойчивость водородистых соединений в пределах вертикальных рядов (групп) периодической системы падает с ростом атомного веса центрального атома, ибо этот рост сопряжен также с увеличением атомного (или, вернее, ионного) объема. Этот же последний эффект влечет за собою удаление водородных ионов от центра противоположно-заряженного иона, что равнозначуще с ослаблением силы притяжения. То обстоятельство, что в только что приведенных горизонтальных рядах (NH_3 , OH_2 , FH) легкость распада на ионы убывает справа налево, является следствием прогрессивного уве-

¹⁾ То, что ионы не примыкают тесно друг к другу, обусловливается тем обстоятельством, что при слишком сильном сближении ионов обнаруживаются отталкивающие силы, потенциал которых у кристаллов щелочных галогенидов пропорционален, приблизительно r^{-9} . Проявление этих сил вызывается взаимодействием электронных оболочек.

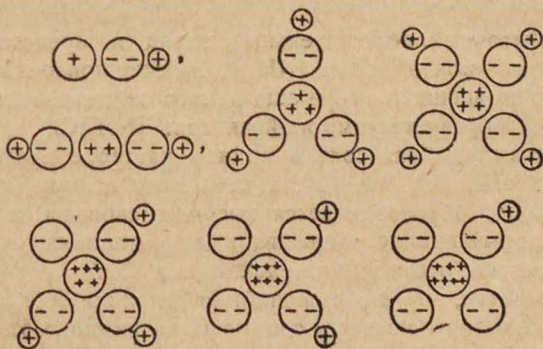
личения заряда центральных ионов, а следовательно и силы, с которой водородные ионы притягиваются этими последними. Точно также понятна значительная летучесть указанных водородистых соединений, ибо нам приходится здесь иметь дело с молекулами, подобными благородным газам. Водородные ядра, вследствие своих чрезвычайно малых размеров, не могут сколько нибудь существенно влиять на летучесть.

[Водородные ядра, будучи лишены электронной оболочки, втягиваются внутрь электронных оболочек противоположно заряженных ионов, благодаря чему эти соединения нельзя рассматривать как чисто гетерополярные. Именно это отсутствие резкой гетерополярности и обуславливает их летучесть. А. Г.].

Гидраты окисей элементов натриевого периода:



подчиняются, как известно, закономерности, заключающейся в том, что основной характер уменьшается слева направо, затем уступает место слабо кислому и, наконец, в конце периода переходит в сильно кислый. Следовательно, у первых членов периода господствует тенденция к отщеплению ионов OH^- , тогда как последние члены имеют тенденцию отщеплять ионы H^+ . Эта закономерность становится нам понятной при рассмотрении схем зарядов по Ко с с е л ю. Мы видим здесь, что во всех этих соединениях имеются налицо положительно заряженные центральные ионы, вокруг которых в первой сфере располагаются атомы кислорода, несущие двойной отрицательный заряд, к которым во второй сфере присоединяются ядра водородных атомов. Если при этом принять во внимание, что объемы центральных атомов резко убывают в направлении $\text{Na} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Al}$, а затем до S лишь медленно вновь увеличиваются ¹⁾, а также, что заряды центральных атомов повышаются от Na до Cl, то в результате получается, что кислородные атомы слабее всего связаны с центральными атомами у первых членов ряда и что связь эта становится тем крепче, чем дальше мыдвигаемся по ряду слева направо; это, однако, означает, что тенденция гидратов окисей к отдаче ионов OH должна становиться тем меньше, чем больше



¹⁾ [Здесь опять-таки дело идет не об атомных объемах в смысле кривой Лотара Мейера, а об объемах соответствующих ионов (см. данные Гольдшмидта-Паулинга). А. Г.].

мы приближаемся к правому концу ряда. Как раз наоборот дело обстоит с прочностью связи ионов H^+ . Правда, у всех соединений этого ряда ионы H^+ связаны с дважды отрицательными атомами кислорода. Однако, чем более мы подвигаемся по ряду слева направо, тем сильнее должно проявляться отталкивающее действие центрального иона, положительный заряд которого увеличивается скачками от соединения к соединению. Следовательно, тенденция гидратов окисей к отщеплению ионов H^+ , или сила их кислотной функции должна, в полном соответствии с имеющимися фактами, увеличиваться слева направо. В гидрате окиси алюминия, по Косселю, прочность связи между Al и O с одной стороны и H и O с другой приблизительно одинакова; здесь мы имеем дело с амфотерным гидратом окиси.

Особый интерес представляет Косселевское объяснение возникновения комплексных соединений, тем более, что его формулы комплексных солей совершенно совпадают с формулами Вернера.

В молекуле аммиака, по Косселю, трижды отрицательно заряженный атом азота окружен тремя водородными ионами, соответственно следующей схеме:



Но трижды отрицательно заряженный атом азота может также присоединить к себе и четыре водородных иона, так как его притягивающее действие больше отталкивающего действия имеющихся уже налицо трех водородных ионов; так образуется атомная группа:



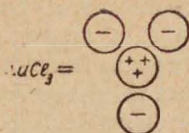
содержащая избыточный положительный заряд и представляющая собой комплексный ион — ион аммония $[NH_4]^+$. За счет присоединения этим комплексным ионом во внешней сфере еще одного отрицательного иона, например, иона хлора, образуется аммонийная соль $[NH_4]Cl$.

То, что эта аммонийная соль в водном растворе претерпевает разрыв связи между ионами NH_4^+ и Cl^- , а не между центральным ионом азота и ионом водорода, обуславливается высоким зарядом и малым объемом иона N^{---} , который прочно удерживает четыре положительных иона водорода, отталкивая при этом отрицательный ион Cl^- .

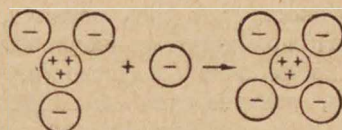
То обстоятельство, что для аммонийных солей вообще характерна тетраэдрическая группировка, является следствием взаимного отталкивания четырех ионов H^+ или замещающих их радикалов.

Образование двойных хлоридов объясняется совершенно аналогичным образом. Для примера остановимся на двойном соединении хлорного золота с хлористым калием, $AuCl_4K$.

Центральный ион хлорного золота Au^{+++}



может, благодаря высокому положительному заряду, связать еще четвертый ион хлора, преодолевая отталкивающее действие трех имеющихся уже налицо ионов Cl^- .



Образуется комплексный ион $[\text{AuCl}_4]^-$, который путем присоединения иона калия во внешней сфере переходит в двойной хлорид $[\text{AuCl}_4]\text{K}$.

Отныне легко понятной становится и структура более сложных молекулярных соединений, как то металлоаммиачных солей и гидратов. В гексаминкобальтихлориде, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, центром является трижды положительно заряженный атом кобальта, окруженный шестью трижды отрицательно заряженными атомами азота, из которых каждый, со своей стороны, связан с тремя положительными ионами водорода; во внешней сфере находятся еще три отрицательных иона хлора. У гексаквохромхлорида, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ центральный трижды положительно заряженный атом хрома окружен шестью дважды отрицательно заряженными атомами кислорода, из которых каждый связывает два водородных иона; опять-таки в третьей сфере имеются налицо три отрицательных иона хлора и т. д. Ясно, что связь отрицательных атомных ионов N^{---} и O^{--} , а, следовательно, и молекул NH_3 и OH_2 , с центральным положительно металлическим ионом будет тем прочнее, чем больше заряд и чем меньше радиус этого иона. Соответственно этому как раз многовалентные металлические атомы с малыми атомными объемами, как, например, хром, марганец, железо, кобальт, никель, а также платиновые металлы, особенно склонны к образованию комплексных соединений.

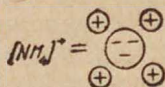
Дальнейшее развитие идей Косселя должно будет идти в направлении точного вычисления валентных сил и сродства. Коссель сам уже произвел в этом направлении важные подготовительные работы. В последнее время количественной разработкой идей Косселя занимался преимущественно Магнус¹⁾.

Теория гетерополярных соединений Косселя вызвала необходимость подвергнуть критическому рассмотрению основные понятия учения о валентности, а также координационного учения. По Косселю, у гетерополярных соединений валентные силы исходят не из атомов, а из атомных ионов, которые в сущности и являются кирпичами химических соединений. Следовательно, речь может идти о валентности только ионов, но никак не ато-

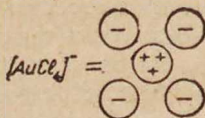
¹⁾ А. Магнус, Z. a. Ch. 124, 289 (1922).

мов. Атомным ионам, смотря по тому, образовались ли они из атомов путем отдачи или восприятия электронов, т. е. смотря по тому, содержат ли они избыточное положительное или отрицательное электричество, принадлежит положительная или отрицательная валентность. Числовое значение этой валентности определяется числом избыточных положительных или отрицательных единиц заряда данного иона ¹⁾. Ибо, если присоединить к иону, несущему n положительных или отрицательных зарядов, n ионов, из которых каждый несет один отрицательный или положительный заряд, то образуется электронейтральная молекула.

Теория Косселя очень сильно затрагивает структуру понятий координационного учения, сущность которого остается, однако, нетронутой. Из главных понятий классической координационной теории, как то: координационное число, единицы побочной валентности, число побочных валентностей и непрямая связь, понятие единицы побочной валентности, а вместе с тем и понятие числа побочных валентностей теряют свое значение; всякое различие между единицами главной и побочной валентности исчезает (это относится пока лишь к гетерополярным соединениям). Так, в комплексном ионе



связь между четвертым водородным ионом и центральным ионом азота ничем не отличается от связи первых трех водородных ионов; также и связь четвертого иона хлора в комплексном ионе



совершенно идентична со связью остальных трех ионов хлора. Теперь можно также обойтись без понятия непрямой связи. Согласно классическому координационному учению, три ионогенно связанных атома хлора в гексамминкобальтихлориде, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, принадлежат, в смысле валентности, атому кобальта, однако отделены от этого последнего вдвинувшимися молекулами NH_3 , а потому связаны с ним слабо (непрямая связь). Согласно толкованию координационных формул Вернера Косселем находящиеся в третьей внешней сфере гексамминкобальтихлорида отрицательные ионы хлора связываются главным образом находящимися вблизи от них положительными водородными ионами молекул NH_3 ; на прочность этой связи, конечно, будет иметь влияние отталкивающее действие отрицательных ионов азота и притягивающее действие центрального иона кобальта, однако, это влияние пока не поддается количественному учету.

Понятие координационного числа попрежнему сохраняет свое основное значение. В то время как положительная или отрицательная валентность центрального иона показывает нам, сколько отрицательных или положи-

¹⁾ Единица заряда = 96 500 кул. на грамм-ион.

тельных ионных эквивалентов может связать центральный ион для образования электронейтрального соединения, координационное число центрального иона указывает нам, сколько ионов (одно- или многократно-заряженных) может вообще связать центральный ион, независимо от того, получается ли при этом электронейтральное соединение или же положительно или отрицательно заряженный комплекс. Так, в соединениях $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ и $[\text{AuCl}_4]\text{K}$ координационное число центрального иона равняется 4, в то время как его валентность равна 3. Так, в гексамминкобальтихлориде, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, отрицательная валентность ионов азота равна 3, а координационное число равно 4 (они связывают три однократно положительно заряженных атома водорода и один трижды положительно заряженный атом кобальта). Что же касается иона кобальта, то он проявляет положительную валентность, равную 3, и в то же время показывает координационное число 6 (он связывает шесть трижды отрицательно заряженных атомов N).

Если мы знаем положительные или отрицательные валентности, а также координационные числа элементарных ионов, образующих гетерополярное соединение высшего порядка, то мы располагаем всем необходимым для изображения его строения.

Но прежде, чем приступить к созданию общего учения о строении неорганических соединений первого и высших порядков в соответствии с воззрениями Косселя, необходимо, с одной стороны, внести полную ясность в вопрос о том, какие соединения по своей структуре гетерополярны и какие гомеополярны, а с другой стороны, необходимо получить более конкретное представление о природе гомеополярной связи, нежели это имеет место в настоящее время.

III. СИСТЕМАТИКА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

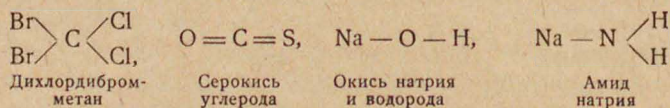
А. ОБЩАЯ СИСТЕМАТИКА И НОМЕНКЛАТУРА

Систематика. Если исключить из рассмотрения возможность соединения в молекулу двух или нескольких *одинаковых* элементарных атомов, то образование химической молекулы в простейшем случае происходит путем соединения атомов двух *различных* элементов. Соответствующие таким простым молекулам химические соединения называются *бинарными соединениями*, или, что лучше, *соединениями первого порядка*; примерами их могут служить соединения: NaCl, KF, CaO, ZnS, CCl₄ и т. п.

Во избежание недоразумений следует отметить, что под соединениями первого порядка мы будем подразумевать только такие, состав которых в точности соответствует составу только что приведенных соединений. В результате присоединения к таким соединениям воды, аммиака и т. п. получаются уже соединения высшего порядка.

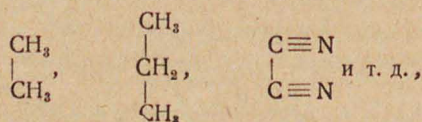
Систематика соединений первого порядка сравнительно проста. С общего согласия в основу ее кладется природа отрицательного элемента. Соответственно этому соединения первого порядка подразделяются на следующие группы: фториды, хлориды, окиси, селениды, фосфиды, антимониды, карбиды, гидраргириды и т. д. Каждая из этих групп образует замкнутое целое.

К соединениям первого порядка можно причислить также все те вещества, молекулы которых хотя и соответствуют по своему строению молекулам бинарных соединений, но состоят более чем из двух родов атомов, как, например:

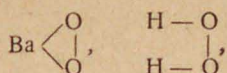


Эти соединения целесообразно объединить под именем гетерогенных соединений первого порядка.

У некоторых соединений первого порядка одинаковые элементарные атомы могут быть соединены друг с другом; это относится к углеродистым соединениям:



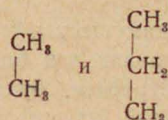
к перекисям:



а также ко многим другим соединениям.

Несмотря на относительную сложность структуры подобных соединений, наличие связей между одинаковыми атомами не отражается сколько-нибудь существенным образом на их характере ¹⁾. Поэтому мы и не считаем нужным особо отмечать их в смысле систематики.

Соединения вроде:



являются карбидами водорода; соединение:

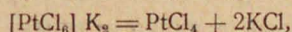


является окислом водорода; соединение:

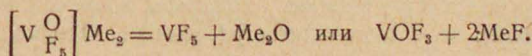


нитридом углерода и т. д. Соединения этого типа, в отличие от соединений с более простым одноядерным строением, могут быть названы многоядерными соединениями первого порядка.

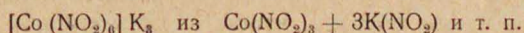
Молекулы соединений *второго* порядка образуются путем сочетания молекул соединений первого порядка, при чем эти последние могут принадлежать к одинаковым или различным группам соединений. Соединения второго порядка мы можем подразделить на гомогенные и гетерогенные соединения. К первому типу относится, например, соединение:



ко второму:



Разнообразие возможных при таком способе образования соединений настолько велико, что на этот счет нельзя высказаться даже приблизительно. К сказанному следует добавить, что из соединений второго порядка могут образовываться еще более сложные соединения и притом совершенно по тем же законам, как и соединения второго порядка из соединений первого порядка, так, например:



¹⁾ Конечно, можно было бы, при желании довести логику до крайности, рассматривать $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_8$ как смешанный карбид водорода и углерода, а соединение

$\text{Ba} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ как окись бария и кислорода. Но систематика при этом не только ничего бы не выиграла, но потеряла бы в наглядности.

Эти комплексные соединения могут опять принимать участие в построении еще более сложных соединений и т. д. Нетрудно понять, что провести систематику соединений высшего порядка при таких условиях очень затруднительно. Затруднения эти усугубляются еще тем, что систематика может проводиться по двум принципам, а именно:

1) по признаку *состава*, т. е., принимая во внимание, главным образом, природу соединений первого порядка, из которых возникли соединения высшего порядка, и

2) по признаку *строения*.

Обе системы имеют свои преимущества и недостатки; поэтому мы старались при расположении материала для большей наглядности использовать обе эти точки зрения. Строение будет служить нам руководящей нитью при разделении соединений на основные группы, в то время как для дальнейшего подразделения принадлежащих к этим основным группам соответствующих соединений, относящихся к одному и тому же типу, мы будем руководствоваться, главным образом, составом.

Номенклатура соединений первого порядка. По общему соглашению, соединения первого порядка принято обозначать таким образом, что к названию более положительного элемента присоединяют название более отрицательного с окончанием *ид*, например, хлорид натрия, сульфид цинка и т. д.

[При этом в русской транскрипции название положительного элемента употребляется в родительном падеже. Точный перевод немецких обозначений: натрий-хлорид, цинк-сульфид и т. п. хуже согласуется с духом русского языка и представляется более тяжеловесным. В нашей литературе глубоко укоренились названия, в которых электроотрицательная часть соединения обозначается прилагательным: *хлористый* натрий, *сернистый* цинк и т. д. Однако, в этой книге мы будем, не предпреляя вопроса о преимуществах той или иной формы номенклатуры, безусловно пользоваться номенклатурой Вернера, незначительно отступая от ее дословной передачи только там, где этого требуют особенности русского языка. А. Г.]

Указанный номенклатурный принцип не вполне соблюдается только применительно к кислородным соединениям, которые, по немецки, пишутся не с окончанием *id* (*oxid*), а с окончанием *yd* (*oxyd*). Однако, это обстоятельство не имеет большого значения.

Строгое применение указанного номенклатурного принципа представляет для неорганической химии столь большие преимущества, что надлежало бы стремиться его последовательно проводить и избегать введения в химический обиход таких случайных, лишь затемняющих общую картину терминов, как гидруры, карбюры и т. д. Весьма желательным было бы также дальнейшее развитие такой номенклатуры. Это могло бы, например, быть осуществлено таким образом, чтобы перед названием отрицательного элемента указывалось число его атомов, содержащихся в молекуле соединения. Так, например, CuCl — монохлорид меди; FeCl_2 — дихлорид железа; FeCl_3 — трихлорид железа; PtCl_4 — тетрахлорид платины; FeO — монооксид железа и т. д. Подобный способ обозначения заметно уменьшил бы требования, предъявляемые к памяти, ибо если пользоваться такими обозначениями, как феррохлорид, купрохлорид, феррихлорид, платинхло-

рид и т. п., нужно запоминать не только названия, но и валентность элементов.

Пожалуй, еще лучше было бы характеризовать одинаковые валентности одним и тем же окончанием названия элемента (предложение А. Вернера)¹⁾. В частности, Вернер предлагал следующее:

MeX	а-соединения	(валентность = 1)
MeX_2	о-	(валентность = 2)
MeX_3	и-	(валентность = 3)
MeX_4	е-	(валентность = 4)
MeX_5	ан-	(валентность = 5)
MeX_6	он-	(валентность = 6)
MeX_7	ив-	(валентность = 7)
MeX_8	ен-	(валентность = 8)

Характер окончаний при этом выбирался таким образом, чтобы, по возможности, избежать разноречия со старыми, но до сих пор еще употребительными названиями. Подобное разноречие наблюдается лишь для соединений меди и ртути. Соединения одновалентных меди и ртути, которые ныне обычно называются купро- и меркуросолями, по Вернеру, должны получить название купра- и меркурасолей. Соли двухвалентных ртути и меди, до сих пор называемые меркури- и куприсолями, по Вернеру, должны быть обозначаемы как меркуро- и купросоли. Это обстоятельство, разумеется, является недостатком, однако, применение указанной номенклатуры к соединениям всех остальных элементов дает столь много преимуществ, что с ним вполне можно примириться. Во избежание всяких недоразумений, можно было бы в переходный период снабдить новые названия буквой (п), помещенной в скобках (п здесь означало бы напоминание о новой номенклатуре). Так, можно было бы писать так: HgCl_2 — меркурохлорид (п), CuBr_2 — купробромид (п).

Для иллюстрации практического применения этих предложений, сопоставим обозначения различных соединений ванадия и молибдена, характеризующихся различной валентностью металлического атома:

VCl_2	ванадо-хлорид	MoCl_2	молибдо-хлорид
VCl_3	ванади-хлорид	MoCl_3	молибди-хлорид
VCl_4	ванаде-хлорид	MoCl_4	молибде-хлорид
VF_5	ванадан-фторид	MoCl_5	молибдан-хлорид
V_2O_5	ванадан-оксид	MoF_6	молибдон-фторид

и т. д.

Если пользование указанными обозначениями затрудняется длинным названием положительного элемента, то можно просто прибавлять к данному названию соли слог, характеризующий валентность. Так, например, соли магния можно обозначать как о-соли магния (Magnesium-*o*-salze) и т. п.

На совершенно подобном принципе основывается и номенклатура, предлагаемая Штоком. Шток также пользуется обозначениями элементов,

¹⁾ См. у В. Браунер, Z. a. Ch. **32**, 10 (1902); применение Вернеровской номенклатуры см. Р. Groth, Einleitung in die chemische Kristallographie (1904); Handb. d. anorg. Chem. von Gmelin-Kraut-Friedheim, 7. Aufl. (1908), глава о кобальтиаках и хромиаках, переработанная П. Пфейффером; А. Gutbier, B. **39**, 4134 (1906); **42**, 3905 (1909); **43**, 3229, 3234 (1910).

заключающих в себе указание на степень окисления (валентность). Однако, он отбрасывает специфические окончания и обозначает валентность цифрами, помещаемыми между названием более положительного элемента (металла) и названием более отрицательного элемента (кислотного остатка). Только что упоминавшиеся соединения ванадия и молибдена, по Штоку, формулируются следующим образом:

VCl_2 ванадий (2) хлорид	MoCl_2 молибден (2) хлорид
VCl_3 ванадий (3) хлорид	MoCl_3 молибден (3) хлорид
VCl_4 ванадий (4) хлорид	MoCl_4 молибден (4) хлорид
VF_5 ванадий (5) фторид	MoCl_5 молибден (5) хлорид
V_2O_5 ванадий (5) оксид	MoF_6 молибден (6) фторид
и т. д. ¹⁾	

Номенклатурные предложения Вернера и Штока, разумеется, могут быть применяемы только в тех случаях, когда валентность соответствующих элементов не внушает сомнений. Поскольку дело касается соединений с еще невыясненным строением, как, например, большинство карбидов, силицидов, нитридов, боридов, а также интерметаллических соединений, то здесь, в соответствии с вышеуказанным первым принципом систематики, в названии соединения должно быть отражено лишь число атомов, заключающихся в молекуле.

Номенклатура соединений высшего порядка. В этой области значительное развитие получила номенклатура солей кислородных кислот. Это объясняется тем, что именно эти соединения изучались больше других групп соединений высшего порядка, номенклатура которых соответственно отстала в своем развитии. Для создания единых номенклатурных принципов применительно к соединениям высшего порядка, следует иметь в виду, что комплексобразование может приводить к возникновению комплексных анионов, комплексных катионов или, наконец, комплексов-неэлектролитов. При этом можно установить следующие правила:

1. Названия комплексных радикалов надо составлять таким образом, чтобы названия групп, связанных с центральным атомом, предшествовали названию этого последнего. При этом следует соблюдать такой порядок: сначала должны идти названия кислотных остатков, затем названия групп, аналогичных по роли аммиаку, и, наконец, непосредственно перед названием металлического атома должны быть упоминаемы входящие в комплексный радикал молекулы аммиака. Молекула аммиака при этом обозначается, в отличие от органических аминов, термином „аммин“ (в соответствии с написанием аммиака).

Молекулы воды, согласно предложению В. Пальмаера, обозначаются термином „акво“.

2. Названия кислотных остатков, не входящих в состав комплексного радикала, должны ставиться после названия центрального атома.

3. Валентность центрального атома обозначается с помощью соответствующего окончания, характеризующего валентность его в соединениях первого порядка (см. выше).

¹⁾ [По-русски, может быть, удачнее были бы такие обороты: хлорид ванадия (2) фторид ванадия (5) и т. п. А. Г.].

4. Названия комплексных анионов заканчиваются слогом „ат“.

В качестве примеров названий, составленных по указанным правилам, приведем следующие:

а) Соединения с комплексными анионами

1. $[\text{AgCl}_3] \text{Cs}_2^{1)}$ трихлороаргентаат цезия,
2. $[\text{ZnCl}_5] (\text{NH}_4)_2^{2)}$ пентахлороцинкоат аммония,
3. $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Na}_3^{3)}$ гексацианоферриат натрия,
4. $[\text{MnF}_6] \text{K}_2^{4)}$ гексафтороманганеат калия,
5. $[\text{SbCl}_6] \text{Cs}^{5)}$ гексахлоростибанат цезия,
6. $[\text{U} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{Br}_4 \end{smallmatrix}] \text{K}_2^{6)}$ диоксотетрабромоуранонат калия.

б) Соединения с комплексными катионами

1. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_3$ гексамминхроминитрат,
2. $[\begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2] \text{Br}$ хлоро-нитро-диэтилендиаминкоальтибромид,
3. $[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix}] \text{Cl}_3$ диакво-тетрамминкоальтихлорид,
4. $[(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ дигидроксо-тетрамминплатехлорид,
5. $[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O}=\text{C} < \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}] \text{Br}_3$ гексакарбамидхромибромид,
6. $[(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cr en}_2] \text{NO}_3$ оксалато-диэтилендиаминхроминитрат.

в) Соединения нейтрального характера

Так как у этих соединений валентность центрального атома непосредственно следует из названия соединения, то здесь можно обойтись без применения характерных окончаний:

1. $[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{smallmatrix}]$ тринитро-триамминкоальт
2. $[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix}]$ дихлоро-диамминплатина
3. $[\text{Ti} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{Py}_3 \end{smallmatrix}]$ трихлоро-трипиридин таллий.

Б. СОЕДИНЕНИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА И ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Гомогенные типы

1. Водородистые соединения

Водородистые соединения элементов могут быть подразделены на две большие группы, существенно отличающиеся по химическому характеру.

Водородистые соединения неметаллов, а также родственных им „полуметаллов“ и мало характерных металлов представляют собой легко летучие

¹⁾ H. L. Wells и H. L. Wheeler, Z. a. Ch. 2, 301 (1892).

²⁾ E. Marignac, J. 1857, стр. 218.

³⁾ A. Bette, A. 23, 117 (1837).

⁴⁾ R. F. Weinland и O. Lauenstein, Z. a. Ch. 20, 40 (1899).

⁵⁾ H. L. Wells и F. J. Metzger, C. 1901, II, 166.

⁶⁾ Sendtner, Verbindungen des Urans. Erlangen 1877.

соединения, в которых водород, по Косселю, является положительным ионом или, иначе говоря, содержится в виде положительного ядра водородного атома. Если такие соединения способны при растворении в воде обнаруживать электролитическую диссоциацию (как, например, галогеноводороды, сероводород и т. п.), то они ведут себя как кислоты. Если мы сопоставим водородистые соединения различных элементов, заключающие по одному атому, отличному от водорода, и расположим их в соответствии с периодической системой, то получится следующая картина:

CH_4	NH_3	OH_2	FH
SiH_4	PH_3	SH_2	ClH
GeH_4	AsH_3	SeH_2	BrH
SnH_4	SbH_3	TeH_2	JH
PbH_4	BiH_3	PoH_2	

Эта табличка ясно показывает чрезвычайно простую зависимость валентности по водороду от положения соответствующих элементов в периодической системе.

От уже упомянутых водородистых соединений резко отличаются гидриды щелочных металлов, а также щелочноземельных и редкоземельных металлов. Гидриды металлов, состав которых также строго определяется периодической системой:

LiH			
NaH			
KH	CaH_2		
RbH	SrH_2		
CsH	BaH_2	LaH_3	CeH_3
			ThH_4

отличаются *солеобразным* характером, напоминающим галогениды щелочных металлов. Они представляют собой твердые, белые кристаллические вещества, обладающие высокой температурой плавления или разложения. Водород в них играет роль отрицательно заряженной составной части. В соответствии с этим при электролизе расплавленного гидрида лития водород направляется к аноду ¹⁾.

Металлы, расположенные в центре периодической системы (см. на стр. 18), не образуют с водородом однородных стехиометрических соединений, но зато они способны (как, например, Ni, Pt, Pd, Cu и пр.) давать с водородом твердые растворы, а также переводить его (водород) в активное состояние.

Относительно соединений высшего порядка, образующихся путем взаимного сочетания отдельных водородистых соединений (как, например, соли аммония и фосфония), речь будет впереди (см. стр. 52, а также следующие главы).

[В настоящее время принято делить все известные в литературе гидриды не на две вышеупомянутые группы, а на три группы, включая сюда еще сплавоподобные гидриды, среди которых могут быть как типичные твердые

¹⁾ К. Моерс, Z. a. Ch. 113, 179 (1920).

растворы, так, возможно, и определенные соединения. Так, есть данные, говорящие в пользу существования неустойчивых соединений CuH , NiH_2 , CoH_2 , FeH_2 , CrH_3 . Наоборот, исследования Р. Шварца показали, что водородистого тория ThH_4 на самом деле не существует. А. Г].

2. Соединения с галогенами

Соединения элементов с галогенами могут быть разделены на четыре группы: а) простые галогениды, б) полимерные галогениды, в) полигалогениды и г) галогеносоли. При этом полимерные галогениды и полигалогениды представляют собой частный случай галогеносолей, в виду чего они и будут рассмотрены после этих последних.

а) Простые галогениды ¹⁾

Предельные типы галогенидов. Так как нам известны четыре галогена, то мы и будем различать четыре класса галогенидов, а именно: фториды, хлориды, бромиды и иодиды. При сопоставлении известных в настоящее время галогенидов ясно выступают основные закономерности, определяющие их состав и свойства.

Прежде всего необходимо отметить, что наивысшие типы галогенидов наблюдаются на примере фтористых соединений, и что способность к образованию этих высших типов падает в ряду F, Cl, Br, J. В той же самой последовательности убывает температурная устойчивость высших типов галогенных соединений. Из этого, между прочим, вовсе не следует, что фториды и по отношению к химическим реагентам должны быть более устойчивыми, нежели соответствующие хлориды, бромиды и иодиды. Так, например, мы легко можем констатировать, что фториды благородных металлов легко разлагаются водой, хотя соответствующие хлористые и бромистые соединения в этом отношении довольно устойчивы. На примере соединений с галогенами мы наблюдаем, таким образом, явление избирательного сродства, проявляющегося по отношению к определенным элементам. Сопоставляя вышеприведенное, мы можем сказать, что фториды особенно устойчивы в отношении влияния температуры, и что благодаря этому они образуют высшие типы соединений. Однако, устойчивость галогенидов по отношению к химическим реагентам зависит от природы элементов, связанных с галогенами. Различная температурная устойчивость отдельных галогенидов обуславливает то обстоятельство, что наши данные относительно различных форм галогенидов являются еще очень неполными, ибо весьма возможно, что при обыкновенной температуре не удастся изолировать многие высшие типы соединений, быть может способные существовать в условиях более низкой температуры.

Из всего приведенного явствует с полной очевидностью, что для установления максимальной валентности элементов по отношению к галогенам следует в первую очередь обратиться к рассмотрению состава фторидов.

¹⁾ См. также интересное сообщение W. Biltz, „Zur Konstitution der Halogenide“; Ph. Ch. 100, 52 (1922); далее работы W. Biltz'а и его сотрудников о галогенидах алюминия, Z. a. Ch. 121, 257 (1922); 126, 39 (1923).

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
92	Табл. фторидов, 4 строка, последний столбец	JF_6	JF_7

Заказ 1509.

чае наблюдается в центре периода. А. Г.]. Подчеркнутые в таблице фториды плавятся ниже 100° . К этим легкоплавким фторидам относятся все фториды металлоидов и некоторые высшие фториды металлов.

Физические свойства галогенидов. Если мы будем сравнивать точки плавления фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов, то можно констатировать, что из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высшими точками плавления обладают фториды, а низшими — иодиды, между тем как у галогенидов металлоидов наблюдается как раз обратное. Основная причина этого различия заключается в том, что оба класса галогенидов обладают совершенно неодинаковой кристаллической структурой. Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов образуют типичные ионные решетки, в то время как галогениды металлоидов, а возможно также и некоторые высшие галогениды металлов характеризуются молекулярными решетками.

Сводка температур плавления галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов дана в нижеследующей таблице.

	Li	Na	K	Rb	Ca	Sr	Ba
F	801°	992°	837°	753°	902°	902°	908°
Cl	598	800	790	726	719	825	860
Br	547	768	757	683	676	630	812
I	446	660	693	642	631	507	—

Химическая характеристика. По химическим свойствам галогениды могут быть разделены на группы, в зависимости от их отношения к воде:

а) галогениды, которые в водном растворе подвергаются лишь электролитической диссоциации, но не гидролизу. Сюда должны быть отнесены галогениды щелочных и щелочноземельных металлов;

б) галогениды, которые в водном растворе подвергаются как электролитической диссоциации, так и гидролизу: галогениды железа, хрома, магния и т. п.;

в) галогениды, нацело гидролизующиеся водой, например, такие галогениды металлоидов, как PCl_3 , PCl_5 , $SiCl_4$, SCl_4 , и т. д.;

г) галогениды, которые в водном растворе не подвергаются ни электролитической диссоциации, ни гидролизу, например, хлорная платина, бромное золото и т. п. ¹⁾

[Приведенная только что классификация галогенидов на основании их отношения к воде теоретически не является вполне строгой: она носит скорее практический характер, ибо мы знаем, например, что реакция нейтрализации представляет собой обратимую реакцию, и с этой точки зрения галогениды щелочных и щелочноземельных металлов не неспособны к гидролизу, но лишь гидролизуются в столь слабой степени, что этим гидролизом вполне можно пренебречь. Точно также нельзя думать, что $PtCl_4$,

¹⁾ Эти галогениды, присоединяя воду, образуют комплексные кислоты.

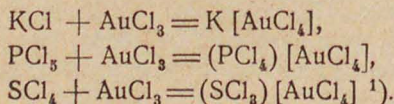
AuBr_3 и т. д. не гидролизуются совсем. Здесь тоже имеет место частичный гидролиз, степень которого определяется концентрацией, температурой, освещением, временем и некоторыми другими факторами. А. Г.]

Особое положение в смысле химических свойств галогенидов занимает углерод. Несмотря на то, что углерод электроотрицательнее чем бор, кремний, олово и некоторые другие элементы, фтористый, хлористый и бромистый углерод очень медленно разлагаются водой, хотя следовало бы ожидать, что гидролиз в этом случае должен идти более энергично, нежели в случае галогенидов только-что упоминавшихся элементов. Возможно, что это своеобразное поведение углерода связано с его координационной насыщенностью в соединениях типа CF_4 , CCl_4 , и т. п. Наоборот, В, Si и Sn в соединениях BF_3 , SiCl_4 , и SnCl_4 ненасыщены в координационном отношении. Подобная же причина объясняет большую устойчивость шестифтористой серы SF_6 . Однако, не исключается возможность, что в объяснении подобных явлений должен быть принят во внимание также селективный характер сродства. [Данное в тексте объяснение медленной гидролизуемости галогенидов углерода, а также SF_6 с точки зрения координационной насыщенности, по-видимому, является правильным. В этих соединениях центральный атом со всех сторон прочно окутан оболочкой из галогенов, так что реакция с водой очень затруднена. А. Г.]

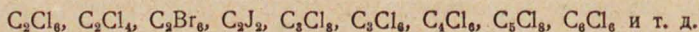
Различие между высшими и низшими галогенидами. Для характеристики галогенидов важно, что низшие галогениды металлов тверды при обыкновенной температуре, между тем как высшие часто жидки или газообразны. В соответствии с этим низшие соединения имеют характер солей, между тем как высшие обладают свойствами галогенидов металлоидов. Приводим некоторые примеры, являющиеся яркой иллюстрацией сказанного:

TiCl_3 (тверд.)	VCl_2 (тверд.)	SnCl_2 (тверд.)
TiCl_4 (жидк.)	VCl_3 (тверд.)	SnCl_4 (жидк.)
	VCl_4 (жидк.)	

В заключение укажем еще на одно свойство, характеризующее высшие галогениды неметаллов. Такие галогениды, как SCl_4 , SeCl_4 или PCl_5 могут при образовании двойных солей до некоторой степени имитировать хлориды щелочных металлов. В частности, они реагируют с AuCl_3 таким образом, как будто бы один из содержащихся в них атомов хлора был связан ионно:



Галогениды с многоатомными ядрами. Элементы, атомы которых могут прочно сцепляться друг с другом, образуют также галогениды, характеризующиеся наличием не одного только центрального атома, но двух или нескольких, связанных между собой. Особенно ярко это выражено на примере соединений углерода:



¹⁾ [Мне представляется, что вопрос о строении только что указанных соединений заслуживает более углубленного исследования. А. Г.]

Подобные же соотношения наблюдаются и на соединениях кремния:

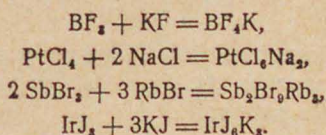
SiCl_4 , т. кип. 58°	Si_2Cl_6 , т. кип. 146°	Si_3Cl_8 , т. кип. 215°—218°	$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$, т. кип. 15° (15 мм)	$\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{1)}$, тв.
SiBr_4 , т. кип. 153°	Si_2Br_6 , т. пл. 95°	Si_3Br_8 , т. пл. 133°	$\text{Si}_4\text{Br}_{10}^{2)}$, т. пл. 185°	

б) Галогеносоли ³⁾

Соединения высшего порядка, образующиеся за счет взаимного сочетания простых галогенидов, обычно называют двойными галогенидами или же двойными солями, учитывая солеобразный характер множества простых галогенидов. Для того, чтобы подчеркнуть их аналогию с солями кислородных кислот, более целесообразным представляется называть их „галогеносолями“, а комплексные кислоты, от которых они могут быть произведены — „галогенокислотами“. И по числу и по своему значению галогеносоли не уступают солям кислородных кислот, а в частном случае благородных металлов имеют доминирующее значение.

Наши сведения относительно галогеносолей за последние годы значительно пополнились благодаря исследованиям А. Гутбира ⁴⁾ и его сотрудников.

Характеристика галогеносолей. Наподобие того, как основные и кислотные окислы обладают до известной степени противоположными свойствами, взаимно нейтрализующимися при их соединении в соли кислородных кислот, аналогичные различия в химических свойствах обнаруживают также галогениды различных элементов. Это различие свойств в высокой степени содействует тенденции к объединению отдельных галогенидов в соединения высшего порядка. Приведем некоторые относящиеся сюда примеры:



Во всех этих случаях мы можем констатировать факт взаимного соединения галогенида менее электроположительного элемента (тяжелого металла или металлоида) с галогенидом более электроположительного элемента. Мы можем назвать галогенид более электроположительного элемента, играющий ту же роль, что и основные окислы, *основным* галогенидом. Тогда галогенид более электроотрицательного элемента может быть назван *кислотным* галогенидом, и галогеносоли могут быть рассматриваемы как продукты соединения кислотных и основных галогенидов.

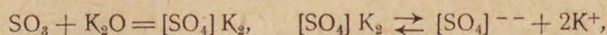
¹⁾ A. Besson и L. Fournier, C. r. 148, 339 (1909).

²⁾ Те же, Ch.-Z. 34, 1384 (1910).

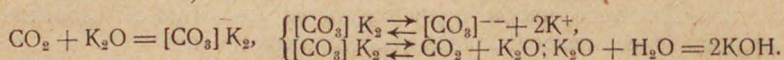
³⁾ О систематике хлоросолей см. A. Werner, Z. a. Ch. 19, 158 (1899); о галогеносолях см. P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 31, 191 (1902).

⁴⁾ Gutbier и сотрудники, Z. a. Ch. 86, 169 (1914); 89, 307, 313, 333, 340 (1914); 95, 129, 169 (1916); 109, 187 (1920); 115, 225 (1921); J. pr. [2], 90, 491 (1914); 91, 103 (1915); см. также M. Delépine, C. r. 158, 1276 (1914).

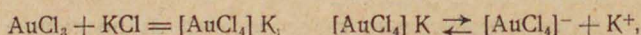
Глубокая аналогия галогеносолей и солей кислородных кислот, проявляющаяся во всей совокупности химических свойств обоих классов соединений, еще не раз будет предметом особого обсуждения в дальнейшем. Здесь мы укажем лишь на следующее: продукты соединения двух окислов, соли кислородных кислот, при растворении в воде распадаются или только на положительные заряженные ионы металла и отрицательные кислородсодержащие комплексные ионы, как, например, в случае:



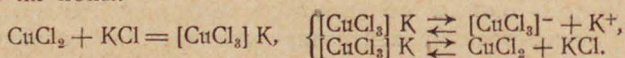
или же, кроме того, претерпевают более или менее далеко идущий распад на компоненты ¹⁾:



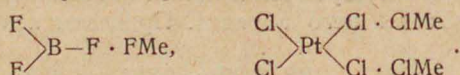
Совершенно аналогичным образом галогеносоли в водном растворе дают или положительные ионы металла и отрицательные галогенсодержащие комплексные ионы:



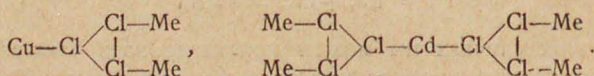
или же, сверх того, еще распадаются на отдельные компоненты — простые галогениды, которые, в свою очередь, нормальным образом диссоциируют на слагающие их ионы.



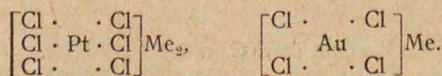
Остроении галогеносолей. По предложению Бломстранда ²⁾, двойным галогенидам ранее приписывались формулы следующего типа:



Для соединений, в которых число атомов галогена в основном галогениде больше, чем в кислотном, И. Ремзен ³⁾ предложил формулы с кольчато-связанными атомами хлора:



Все эти формулы в настоящее время представляют лишь исторический интерес. В общей части уже было показано на примере солей платинохлороводородной кислоты $[\text{PtCl}_6] \text{H}_2$, распадающихся в водном растворе почти исключительно на ионы металла и на комплексный ион $[\text{PtCl}_6]^{--}$, что в *устойчивых* двойных галогенидах галогенные атомы основного галогенида во всяком случае связаны с центральным атомом кислотного галогенида:

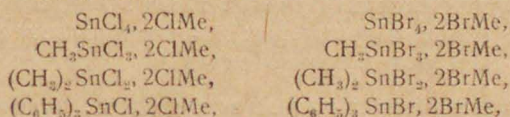


¹⁾ Приведенное уравнение гидролиза не указывает его механизма, оно имеет чисто формальный характер.

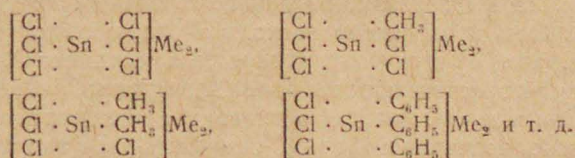
²⁾ Die Chemie der Jetztzeit, стр. 333. Heidelberg 1869.

³⁾ Am. 11, 291 (1889); 14, 81 (1892).

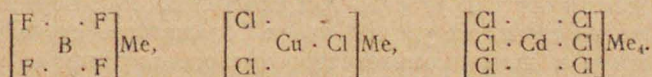
Что, однако, такое же строение присуще и остальным двойным галогенидам, хотя бы и претерпевающим в водном растворе более или менее далеко идущий распад на компоненты, вытекает из исследований П. П. Фейффера¹⁾ над двойными солями алкилированных галогенидов олова. Совершенно на подобие SnCl_4 и SnBr_4 , моно- и диалкилированные производные хлорного и бромного олова, а именно R_2SnCl_2 и R_2SnBr_2 или R_2SnBr_3 и R_2SnBr_2 , а также триалкилированные производные общей формулы R_3SnCl и R_3SnBr способны присоединять хлористый или бромистый пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ или BrMe) с образованием соединений типа двойных солей. Как показывают нижеследующие формулы таких двойных солей, а именно:



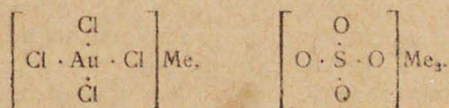
число присоединенных молекул соли не зависит от числа атомов галогена, связанных с оловом. Если только вообще имеет место комплексообразование, то каждая молекула галогенида олова всегда присоединяет к себе 2 молекулы $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ или BrMe , независимо от того, содержится ли в молекуле один, два, три или четыре атома галогена. Этот факт стоит в противоречии с теорией Бломстранда-Ремзена, согласно которой число присоединенных молекул соли должно определяться числом атомов галогена в присоединяющем галогениде олова. Однако, данные П. П. Фейффера находятся в наилучшем согласии с координационной теорией, согласно которой галогенные атомы молекул XMe связываются центральным атомом олова. Указанным соединениям надлежит поэтому приписать следующие формулы строения (координационное число олова равно 6):



В соответствии с этим мы придадим упомянутым выше двойным солям бора, меди и кадмия следующие формулы:



Новые формулы строения отличаются от прежних главным образом тем, что в них роль кислородных атомов в солях кислородных кислот выпадает на долю не удвоенных, но простых атомов галогена. Это можно с легкостью усмотреть путем сопоставления формул строения хлороауриатов и сульфатов:



¹⁾ А. 376, 310 (1910)

То обстоятельство, что в координационных формулах аналогичное строение галогеносолей и солей кислородных кислот находит себе яркое выражение, должно быть отнесено к числу больших преимуществ координационной теории. Формулы обычного учения о валентности лишь с большими натяжками отражают эту аналогию.

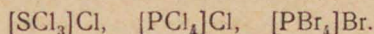
В связи с проблемой строения галогеносолей было бы необходимо подробно выяснить еще два вопроса:

- а) вопрос о молекулярных весах галогеносолей и галогенидов, играющих роль кислотных ангидридов, и
- б) вопрос об установлении функции воды в водосодержащих галогеносолях. В обоих направлениях имеющийся пока налицо экспериментальный материал довольно скуден.

О различных формах галогеносолей, производящихся от одного и того же „ангидрида“ галогенокислоты. Как известно, от одного и того же кислотного окисла могут быть произведены различные гидраты (кислоты), а также соответствующие соли. Так, фосфорный ангидрид может, в зависимости от условий, присоединить одну, две или три молекулы воды (или основных окислов), образуя при этом сильно различающиеся между собой кислоты или соли. Совершенно подобным же образом ведут себя и галогениды, при чем, однако, у фторидов разнообразие типов соединений выражено в меньшей степени, нежели у остальных галогенидов. Хлорид кадмия может присоединить одну, две или четыре молекулы хлорида щелочного металла, хлорид цинка одну, две или три, хлорид платины (4) — тоже одну или две. Другие галогениды, играющие роль ангидридов галогенокислот, показывают совершенно аналогичные отношения. Таким образом, от одного и того же ангидрида галогенокислоты может быть произведено несколько рядов кислот (солей), совершенно так же, как и в случае кислородных соединений. Обратим еще внимание на то, что галогениды наиболее электроположительных металлов, а именно рубидия и цезия, при присоединении к ангидриду галогенокислоты образуют высшие возможные формы, что опять-таки вполне гармонирует с поведением соответствующих окислов при образовании солей кислородных кислот. Если мы обратимся к изучению стехиометрических отношений, в которых соединяются друг с другом галогениды при образовании галогеносолей, то мы тотчас же увидим, что в большинстве случаев предел достигается, когда в состав комплексного кислотного радикала входит шесть атомов галогена. Это вытекает из состава галогеносолей, производящихся от двухвалентных элементов, например, кадмия и свинца, трехвалентных (индия, галлия, хрома, железа, иридия, осмия, родия), а также от всех почти четырехвалентных элементов. И здесь число 6 играет роль предельного числа, определяющего состав соединений высшего порядка.

Соединения типа галогеносолей, производящиеся путем сочетания ангидридов галогенокислот с галогенидами неметаллов. Весьма своеобразная группа соединений типа галогеносолей производится от некоторых высших галогенидов неметаллов, например, SCl_4 , PCl_5 , PBr_5 и т. п., в которых средства центрального атома оказывается недостаточно для прочного связывания всех содержащихся в соеди-

нении атомов галогена. При взаимодействии этих соединений с ангидридами галогенокислот (AuCl_3 , PtCl_4 и т. п.) один из атомов галогенида неметалла связывается центральным атомом ангидрида галогенокислоты. При этом связь этого атома с атомом неметалла ослабляется, что влечет за собой упрочнение связи атома неметалла с остальными атомами галогена. Подобные галогениды неметаллов ведут себя при взаимодействии с ангидридами галогенокислот таким образом, как будто бы они обладали солеобразными формулами типа:



Однако, следует принять, что неодинаковость связи атомов галогена в этих соединениях проявляется только в процессе образования продукта присоединения.

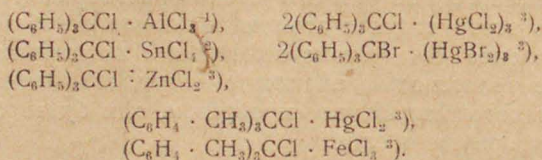
Приводим сопоставление важнейших соединений такого типа:

1. SCl_4 :	$\text{Cl}_3\text{SCl} \cdot \text{AuCl}_3$ ¹⁾ , $\text{Cl}_3\text{SCl} \cdot \text{AlCl}_3$ ⁴⁾ ,	$\text{Cl}_3\text{SCl} \cdot \text{FeCl}_3$ ²⁾ , $(\text{Cl}_3\text{SCl})_2 \cdot \text{SnCl}_4$ ⁵⁾ ,	$\text{Cl}_3\text{SCl} \cdot \text{SbCl}_5$ ³⁾ , $(\text{Cl}_3\text{SCl})_2 \cdot \text{TiCl}_4$ ⁶⁾ .
2. SeCl_4 :	$\text{Cl}_3\text{SeCl} \cdot \text{AuCl}_3$ ⁷⁾ ,	$\text{Cl}_3\text{SeCl} \cdot \text{SbCl}_5$ ⁸⁾ ,	
3. PCl_5 :	$\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{AuCl}_3$ ⁹⁾ , $\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{UCl}_5$ ¹²⁾ , $\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{SbCl}_5$ ¹⁰⁾ , $\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{JCl}$ ¹⁶⁾ , $\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{FeCl}_3$ ¹⁸⁾ , $(\text{Cl}_4\text{PCl})_2 \cdot \text{HgCl}_2$ ²¹⁾ .	$\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{AlCl}_3$ ¹⁰⁾ , $\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{SnCl}_4$ ¹²⁾ , $\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{JCl}$ ¹⁶⁾ , $(\text{Cl}_4\text{PCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ ¹⁹⁾ ,	$\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{MoCl}_4$ ¹¹⁾ , $\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{TiCl}_4$ ¹⁴⁾ , $\text{Cl}_4\text{PCl} \cdot \text{CrCl}_3$ ¹⁷⁾ , $(\text{Cl}_4\text{PCl})_2 \cdot \text{MoCl}_4$ ²⁰⁾ ,
4. PBr_5 :	$\text{Br}_4\text{PBr} \cdot \text{AuBr}_3$ ²²⁾ ,	$\text{Br}_4\text{PBr} \cdot \text{BBr}_3$ ²³⁾ ,	$\text{Br}_4\text{PBr} \cdot \text{Br}_2$ ²⁴⁾ .

То, что подобные же явления имеют место и у органических соединений, можно видеть на примере триарилметилгалогенидов R_3CX . Эти соеди-

- ¹⁾ L. Lindet, C. r. **101**, 1492 (1885).
- ²⁾ O. Ruff и Einbeck, B. **37**, 4518 (1904).
- ³⁾ O. Ruff и G. Fischer, B. **37**, 4515 (1904).
- ⁴⁾ O. Ruff и Plato, B. **34**, 1757 (1901).
- ⁵⁾ H. Rose, J. **1852**, 393; Ann. d. Physik **42**, 517 (1837).
- ⁶⁾ H. Rose, Ann. d. Physik **15**, 145; **16**, 57; **42**, 517 (1837).
- ⁷⁾ L. Lindet, C. r. **101**, 1492 (1885).
- ⁸⁾ R. Weber, Ann. d. Physik **125**, 78 (1865).
- ⁹⁾ L. Lindet, C. r. **98**, 1382 (1884).
- ¹⁰⁾ R. Weber, J. pr. [I] **76**, 408 (1859); E. Baudrimont, J. pr. [I] **88**, 80, (1863).
- ¹¹⁾ A. W. Cronander, Bl. [2] **19**, 500 (1873).
- ¹²⁾ A. W. Cronander, l. c.
- ¹³⁾ W. Casselmann, J. **1852**, 394.
- ¹⁴⁾ R. Weber, J. **1867**, 206.
- ¹⁵⁾ A. W. Cronander, Bl. [2] **19**, 499 (1873).
- ¹⁶⁾ E. Baudrimont, C. r. **55**, 361 (1862).
- ¹⁷⁾ A. W. Cronander, Bl. [2] **19**, 501 (1873).
- ¹⁸⁾ A. W. Cronander, l. c.
- ¹⁹⁾ E. Baudrimont, C. r. **55**, 361 (1862).
- ²⁰⁾ A. W. Cronander, Bl. [2] **19**, 500 (1873).
- ²¹⁾ E. Baudrimont, C. r. **55**, 361 (1862).
- ²²⁾ L. Lindet, C. r. **101**, 164 (1885).
- ²³⁾ M. Tarible, C. r. **116**, 1521 (1893).
- ²⁴⁾ J. H. Kastle и W. A. Beatty, Am. **23**, 505 (1900).

нения образуют с галогенидами металлов, как, например, AlCl_3 , HgCl_2 , SnCl_4 и т. п., солеобразные продукты следующего типа:



в) Полимерные галогениды

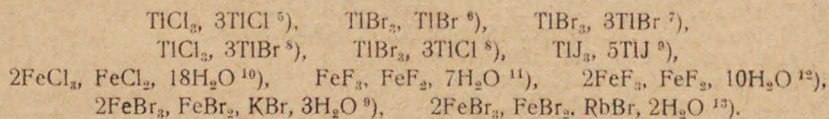
Известно, что многие галогениды не моно-, а полимолекулярны. Так, хлорное железо даже в парообразном состоянии состоит из двойных молекул $(\text{FeCl}_3)_2$, хлористый молибден — из тройных молекул $(\text{MoCl}_5)_3$ и т. п.

В водном растворе галогениды кадмия, цинка и ртути частью полимеризованы. В органических растворителях то же явление имеет место и для галогенидов оловянной меди и серебра. Далее, даже галогениды щелочных металлов, будучи растворены в этиловом спирту, нормальном пропиловом спирту, амиловом спирту и уксусной кислоте, обнаруживают тенденцию к образованию полимерных молекул. Точно также хлористый водород дает удвоенные молекулы, будучи растворен в муравьиной кислоте.

Очень многие галогениды образуют комплексные молекулы также в жидком SO_2 ⁴⁾.

Приведенные факты указывают на то, что галогенидам вообще присуща тенденция к полимеризации. Возникает вопрос, каким образом нужно представлять себе механизм этой полимеризации. Ответ на этот вопрос может быть получен из следующих соображений.

На примере некоторых элементов можно показать, что производящиеся от разных степеней окисления одного и того же элемента бинарные галогениды могут сочетаться друг с другом с образованием галогеносолей. Факты подобного рода достоверно известны для таллия и для железа:



¹⁾ J. F. Norris и W. Sanders, C. r. **25**, 54 (1901).

²⁾ F. Kehrman, B. **34**, 3818 (1901).

³⁾ M. Gomberg, Am. Soc. **23**, 496 (1901).

⁴⁾ Литературную сводку см. P. Walden и M. Centnerszwer, Ph. Ch. **39**, 587 (1902).

⁵⁾ G. Neumann, A. **244**, 347 (1888).

⁶⁾ M. E. Willm, Bl. [2] **2**, 89 (1864).

⁷⁾ R. Meyer, Z. a. Ch. **24**, 353 (1900); M. E. Willm, l. c.

⁸⁾ A. S. Cushman, Am. **24**, 222 (1900).

⁹⁾ Th. Knösel, B. **7**, 576, 893 (1874); S. M. Jørgensen, J. pr. [2] **6**, 82 (1873).

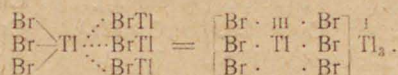
¹⁰⁾ J. Lefort, J. **1869**, 267.

¹¹⁾ R. F. Weinland и O. Köppen, Z. a. Ch. **22**, 266 (1900).

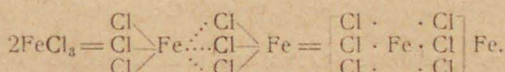
¹²⁾ E. Deussen, M. **28**, 163 (1907).

¹³⁾ P. Walden, Z. a. Ch. **7**, 337 (1894).

Состав и характер этих соединений ясно указывает на то, что они образуются совершенно таким же образом, как и остальные галогеносоли, так что, например, соединению $TlBr_3 + 3BrTl$ нужно приписать формулу:

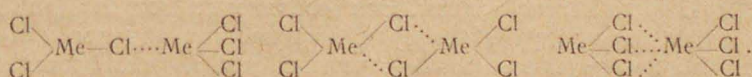


Если, таким образом, галогеносоли могут возникать путем соединения галогенидов одного и того же элемента при разной степени окисления, то следует ожидать, что и молекулы одного и того же галогенида смогут соединяться друг с другом, например, по следующей схеме:



В соответствии с такой формулой можно представлять себе димерное хлорное железо как железную соль гексахлороферриксиды. Таким образом, полимеризация галогенидов по существу есть не что иное, как образование галогеносолей из одинаковых молекул, так что полимерные галогениды можно иначе называть „аутогалогеносолями“.

При такой трактовке полимерных галогенидов можно отбросить многочисленные гипотезы, предлагавшиеся для объяснения строения соединений этого рода и принимавшие образование связей между атомами металла или атомами галогена. Все же следует заметить, что приведенные данные и соображения лишь в *принципе* решают вопрос о строении полимерных галогенидов. Особенности структуры в каждом отдельном случае пока еще не разъяснены. Так, имеется несколько возможностей для формулирования процесса объединения молекул галогенида в полимерную молекулу; в частном случае бимолекулярных галогенидов трехвалентных элементов нужно иметь в виду следующие формулы:



Мы пока не можем в каждом частном случае отдать предпочтение одной из этих формул.

[Данное в тексте представление о том, что $(FeCl_3)_2$ является железной солью гексахлороферриксиды, не слишком вероятно, ибо трудно понять, с какой стати три иона хлора будут переходить от одного иона железа к другому. А. Г.].

г) Полигалогениды

Щелочные, щелочноземельные и некоторые другие металлы, а также аммонийные радикалы способны к образованию полигалогенидов, т. е. соединений, заключающих большее число атомов галогена, нежели соответствует валентности данного положительного радикала относительно данного галогена. Следующий перечень дает представление о типах неорганических полигалогенидов:

Тригалогениды ¹⁾

K (JCl ₃),	K (JBr ₃),	K (J ₃),	Rb (BrCl ₂),	Rb (BrCl ₂),	Rb (Br ₃),
Rb (JCl ₃),	Rb (JBrCl),	Rb (JBr ₃),	Rb (J ₃),	Cs (BrCl ₂),	Cs (Br ₃ Cl),
Cs (Br ₃),	Cs (JCl ₃),	Cs (JBrCl),	Cs (JBr ₃),	Cs (J ₂ Br),	Cs (J ₃),
(NH ₄) (J ₃),	(PCl ₄) (JCl ₃),	(PBr ₄) (Br ₃),	ZnJ (J ₃),	Hg (J ₃) ₂ ,	

Пентагалогениды ²⁾

Li (JCl ₄), 4H ₂ O,	Na (JCl ₄),	K (JCl ₄),	Rb (JCl ₄), Cs J(Cl ₄),
Ca (JCl ₄) ₂ , 8H ₂ O,	Sr (JCl ₄) ₂ , 8H ₂ O,	Be (JCl ₄) ₂ , 8H ₂ O,	Mg (JCl ₄) ₂ , 8H ₂ O,
Zn (JCl ₄) ₂ , 8H ₂ O,	Mn (JCl ₄) ₂ , 8H ₂ O,	Co (JCl ₄) ₂ , 8H ₂ O,	Ni (JCl ₄) ₂ , 8H ₂ O,
	CsBr ₅ ,	CsJ ₅ ,	

Далее, известно большое число полигалогенидов органических оснований, из которых в первую очередь нужно упомянуть производные солей диазония ³⁾:

(ArN ₂) (BrCl ₃),	(ArN ₂) (Br ₂ Cl),	(ArN ₂) (Br ₃),	(ArN ₂) (JCl ₂),
(ArN ₂) (JClBr),	(ArN ₂) (J ₂ Cl),	(ArN ₂) (J ₂ Br),	(ArN ₂) (J ₃).

Среди полииодидов органических оснований типа аммония имеются также многочисленные примеры пентаиодидов, в то время как среди неорганических полииодидов пока известен только один пентаиодид, а именно CsJ₅. Кроме того, органические основания образуют также гепта- и эннеаиодиды, между тем как в области неорганических полииодидов описан один лишь гептаиодид KJ₇ ⁴⁾. Приводим следующие примеры гепта- и эннеаиодидов ⁵⁾:

[N (CH ₃) (C ₂ H ₅) ₃] J ₇ ,	[N (C ₂ H ₅) ₄] J ₇ ,	[N (C ₆ H ₅) (CH ₃) ₃] J ₇ ,
[N (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) (C ₆ H ₅)] J ₇ ,	[N (CH ₃) ₄] J ₉ ,	[N (C ₂ H ₅) (CH ₃) ₃] J ₉ .

Кроме три-, пента-, гепта- и эннеаиодидов ⁶⁾ в литературе описаны также сескви-, ди-, тетра- и гексаиодиды. Эти соединения должны быть рассматриваемы или как продукты присоединения простых иодидов к полииодидам, или как продукты взаимного сочетания полииодидов, или, наконец, как продукты присоединения нескольких молекул галогенида к галогену.

Относительно строения полигалогенидов высказывались различные воззрения. Наиболее распространенным было воззрение, принимавшее, что в полигалогенидах атомы металлов проявляют валентность, отвечающую числу содержащихся в соединении атомов галогена. Это воззрение, однако, не выдерживает критики, ибо полигалогениды уже по внешним признакам должны быть отнесены к продуктам присоединения, а совокупность их

¹⁾ H. L. Wells и H. L. Wheeler, Am. Soc. [3] 43, 475 (1892); H. L. Wells, Z. a. Ch. 1, 85, 442 (1892).

²⁾ H. L. Wells и H. L. Wheeler, Am. Soc. [3] 44, 42 (1892); Z. a. Ch. 2, 255 (1892); R. F. Weinland и Fr. Schlegelmilch, Z. a. Ch. 30, 134 (1902).

³⁾ A. Hantzsch, B. 28, 2754 (1895).

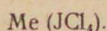
⁴⁾ R. Abegg и A. Hamburger, Z. a. Ch. 50, 403 (1906).

⁵⁾ A. Geuther, A. 240, 72 (1887).

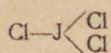
⁶⁾ О многочисленных полииодидах алкалоидов и металлоаммиачных солей см. у Jørgensen, „Om den saakaldte Herapathit og lignende Acidperjodider“, Vidensk. Selsk. Skr. 5te Række, naturvidenskabelig og mathematisk Afd. 12te, т. 1.

физических и химических свойств совершенно противоречит допущению столь высоких цифр валентности для положительного радикала. Поэтому в настоящее время можно считать несомненным и общепринятым представление о том, что полигалогениды являются молекулярными соединениями. Такой взгляд был первоначально высказан Гейтером¹⁾ применительно к полииодидам, затем также Уэльсом и Уилером²⁾ применительно к тригалогенидам, производящимся от KCl, JCl и т. п.

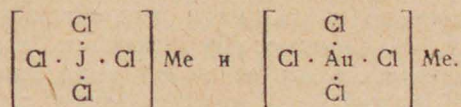
Наиболее ясными представляются соотношения у соединений общей формулы:



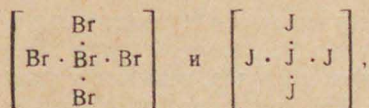
Первые представители соединений этого типа (калийная, аммонийная и магниевая соли) были получены Фильголем³⁾. При действии четыреххлористого углерода можно извлечь из этих соединений JCl_3 ⁴⁾ и тем самым доказать, что они являются продуктами сочетания MeCl и JCl_3 . Так как JCl_3 структурно-химически может быть изображен формулой



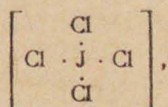
(с трехвалентным иодом), то продукты присоединения MeCl к JCl_3 должны быть рассматриваемы как тетрахлоуроидаты, которые можно вполне уподобить хлороауриатам:



Весьма вероятно, что для пентабромида и пентаиодида цезия нужно принять подобные же формулы, заключающие радикалы:



играющие ту же роль, что и радикал



закрывающийся в тетрахлоуроидатах.

Тригалогениды следует рассматривать как продукты присоединения галогенидов металлов к моногалогенидам галогенов.

В то время как комплексные радикалы полибромидов содержат максимально пять атомов брома, среди полииодидов известны гепта- и эннеа-

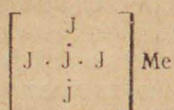
¹⁾ A. Geuther, A. 240, 72 (1887).

²⁾ H. L. Wells и H. L. Wheeler, Z. a. Ch. 1, 85, 442 (1892).

³⁾ Filhol, Berz. J. [2] 20, 110 (1841).

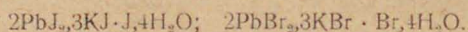
⁴⁾ R. F. Weinland и Fr. Schlegelmilch, Z. a. Ch. 30, 136 (1902).

формы. Возможно, что они производятся от пентаоидов



путем присоединения молекул иода к свободным координационным местам центрального атома иода.

Интересно отметить, что полигалогениды в свою очередь способны к образованию еще более комплексных соединений. Так, например, они способны соединяться с простыми галогенидами. Сюда должны быть отнесены любопытные соединения, описанные Г. Л. Уэльсом¹⁾:

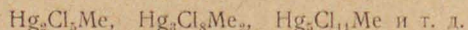


[В настоящее время принимают, что полигалогениды типа MeJ_3 , MeJ_5 , MeJ_7 и т. п., а также смешанные полигалогениды типа MeJCl_2 или MeJBr_2 образуются за счет присоединения молекул свободного галогена к иону галогена, играющему роль центрального иона. Связь осуществляется при посредстве поляризационных сил.

Этот подход, с одной стороны, дает возможность объяснить большую устойчивость полиоидов по сравнению с другими полигалогенидами (ибо как ион иода, так и молекула иода обладают наибольшей поляризуемостью по сравнению с ионами и молекулами других галогенов), а с другой стороны, объясняет особую прочность полигалогенидов комплексных ионов и органических оснований типа замещенных аммониев. Подробности см. Ван-Аркель „Химическая связь с электростатической точки зрения“. Ленинград, 1934. А. Г.]

д) Многоядерные галогеносоли

Так же, как и в случае простых галогенидов, полимерные галогениды могут играть роль ангидридов галогенокислот. Путем присоединения „положительных“ галогенидов металлов, они могут давать начало образованию двойных галогенидов. Так, например, обстоит дело с галогенидами ртути, от которых производятся между прочим следующие двойные соли:

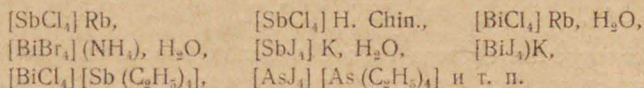


Очень интересные явления наблюдаются на примере тримолекулярного хлористого молибдена Mo_3Cl_6 . Из шести атомов хлора, содержащихся в этом соединении, только два замещаются гидроксильными группами при действии разбавленных щелочей. Представляется весьма вероятным, что четыре остальных менее реакционноспособных атома хлора связаны с атомами молибдена в комплексный радикал $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]$. Соединение Mo_3Cl_6 с этой точки зрения может быть рассматриваемо как хлорид этого радикала $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$. Это соединение может еще играть роль „отрицательного“ хлорида при реакциях соединения. Так, оно вступает в соединение с двумя молекулами хлоридов щелочных металлов, образуя соли общей формулы: $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]\text{Cl}_2, 2\text{ClMe}$.

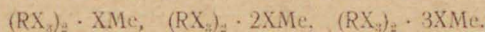
¹⁾ H. L. Wells, Z. a. Ch. 4, 346 (1893).

От бимолекулярных тригалогенидов (AsX_3)₃, (SbX_3)₃, (BiX_3)₃ производятся следующие типы галогеносолей: $(\text{RX}_3)_2$, XMe и $(\text{RX}_3)_2 \cdot 3\text{XMe}$. Повидимому, отсутствуют промежуточные формы $(\text{RX}_3)_2 \cdot 2\text{XMe}$, но это скорее всего объясняется тем, что этим соединениям обычно приписывают мономолекулярные формулы типа: RX_3 , XMe .

Известно большое число соединений, относящихся к типу: RX_3 , XMe , как, например:



Если удвоить эти формулы, то мы будем иметь все члены ряда галогеносолей:



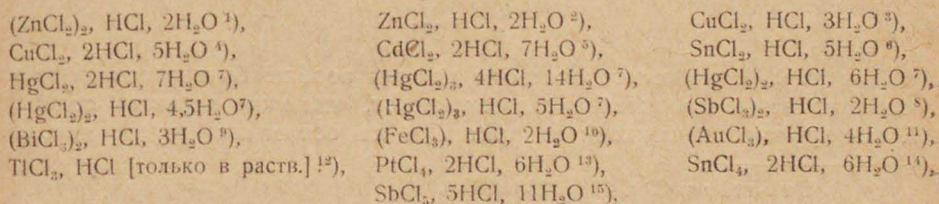
Из приведенного во всяком случае следует, сколь важно было бы найти пути и методы для определения молекулярного веса галогеносолей.

е) Свободные галогенокислоты

Соответствующие галогеносолям галогенокислоты изучены до настоящего времени весьма недостаточно, и можно было бы только приветствовать, если бы обстоятельные опыты в этой области улучшили такое положение дел. Во всяком случае, следует быть готовым к тому, что на пути экспериментального изучения этой области стоят большие трудности, так как галогенокислоты в большинстве случаев весьма неустойчивы. До сих пор лучше всего, благодаря тщательно выполненным опытам Р. Энгеля¹⁾, исследованы хлорокислоты, но несмотря на это и указанная группа соединений обнаруживает большие пробелы.

Ниже приведены описанные в литературе галогенокислоты:

Хлорокислоты



¹⁾ R. Engel, C. r. **102**, 1069 (1886).

²⁾ R. Engel, C. r. **102**, 1070 (1886).

³⁾ R. Engel, C. r. **106**, 273 (1888).

⁴⁾ P. Sabatier, C. r. **106**, 1724 (1888); R. Engel, C. r. **107**, 178 (1888).

⁵⁾ M. Berthelot, C. r. **91**, 1024 (1880).

⁶⁾ R. Engel, C. r. **106**, 1399 (1888).

⁷⁾ A. Ditte, A. ch. [5] **22**, 551 (1881).

⁸⁾ R. Engel, C. r. **106**, 1798 (1888).

⁹⁾ R. Engel, C. r. **106**, 1799 (1888).

¹⁰⁾ R. Engel, C. r. **104**, 1709 (1887).

¹¹⁾ V. Thomsen, B. **10**, 1633 (1877).

¹²⁾ V. Thomas, C. r. **134**, 545 (1902).

¹³⁾ R. Weber, Ann. d. Physik. **131**, 441 (1867).

¹⁴⁾ R. Engel, C. r. **103**, 213 (1886).

¹⁵⁾ R. Engel, C. r. **106**, 1799 (1888).

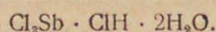
Бромокислоты

CuBr_3 , HBr , $2\text{H}_2\text{O}^1$),	$(\text{CuBr}_2)_3$, 2HBr , $6\text{H}_2\text{O}^1$),	HgBr_2 , HBr , $4\text{H}_2\text{O}^2$),
IrBr_3 , 3HBr , $3\text{H}_2\text{O}^3$),	AuBr_3 , HBr , $5\text{H}_2\text{O}^4$),	PtBr_4 , 2HBr , $9\text{H}_2\text{O}^5$),
SnBr_4 , 2HBr , $7\text{H}_2\text{O}^6$),	TeBr_4 , HBr , $5\text{H}_2\text{O}^7$).	TlBr_3 , HBr^8),

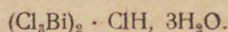
Иодоокислоты

3AgJ , HJ , $7\text{H}_2\text{O}^9$),	HgJ_2 , HJ^{10}),	SnJ_2 , HJ^{11}),	PbJ_2 , HJ , $5\text{H}_2\text{O}^{12}$),
BiJ_3 , HJ , $4\text{H}_2\text{O}^{13}$),	PtJ_4 , 2HJ , $9\text{H}_2\text{O}^{14}$),		TeJ_4 , HJ , $8\text{H}_2\text{O}^{15}$).

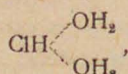
При рассмотрении состава галогенокислот бросается в глаза то обстоятельство, что почти все они содержат воду и даже тогда, когда лежащие в основе их галогениды металлов получаются из водного раствора в безводном состоянии. Так, например, хотя SbCl_3 не соединяется с водой, однако, хлорокислота имеет состав:



Точно также хлорид висмута выкристаллизовывается из растворов в безводном состоянии, в то время как соответствующей хлорокислоте следует приписать следующую формулу:



На этот факт обратил внимание уже Р. Энгель. Одновременно он указал на то, что присоединение одной молекулы HCl влечет за собой присоединение минимум двух молекул воды. Таким образом, при образовании хлорокислот присоединяется не просто ClH , а гидрат $\text{ClH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который впервые был изолирован в свободном состоянии И. Пьером и Пюшо. Так как строение этого гидрата во всяком случае соответствует формуле



то так называемые галогенокислоты должны вообще быть рассматриваемы как оксидные соединения галогенокислот, имеющие характер солей¹⁶). К такому выводу приходится прийти и на основании других явлений.

¹) P. Sabatier, C. r. 118, 1260 (1894).

²) J. Thomsen, J. pr. [2] 11, 283 (1875).

³) C. Birnbaum, Bromverbindungen des Iridiums. Dissertation, Göttingen 1864; C. 1865, 354.

⁴) J. Thomsen, J. pr. [2] 13, 344 (1876).

⁵) W. Halberstadt, B. 17, 2962 (1884).

⁶) K. Seubert, там же, B. 20, 794 (1887).

⁷) R. Metzner, A. ch. [7] 15, 240 (1898).

⁸) V. Thomas, C. r. 134, 545 (1902).

⁹) M. Berthelot, C. r. 91, 1024 (1880).

¹⁰) G. Neumann, M. 10, 240 (1889).

¹¹) S. W. Joung, Am. Soc. 19, 851 (1897); C. 1898, I, 89.

¹²) M. Berthelot, C. r. 91, 1024 (1880).

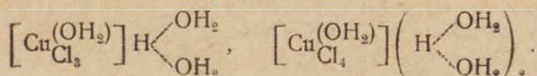
¹³) A. E. Arppe, Ann. d. Physik 64, 250 (1845).

¹⁴) Н. Топсоэ, C. 1870, 683.

¹⁵) R. Metzner, C. r. 124, 1448 (1897).

¹⁶) См. главу об оксидных солях.

Например, в то время, как дигидрат хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синего цвета, хлоромедные кислоты, содержащие три или пять молекул воды, окрашены в различные оттенки красного цвета (гранатово-красный цвет, гиацинтово-красный цвет) и в этом отношении аналогичны моногидрату $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из этого с достоверностью следует, что в хлоромедных кислотах с атомом меди связано не более одной молекулы воды, так что формулы этих кислот следует писать следующим образом:



3. Циановые и родановые соединения

Химия циановых и родановых соединений очень интересна. Мы можем, однако, только вкратце заняться систематикой этих соединений, так как более подробный разбор цианидов и роданидов занял бы слишком много места.

Цианистый водород в значительной степени похож на галогеноводороды, цианиды должны быть сравниваемы с бромидами и хлоридами. Исходя из этого, мы обнаруживаем, что цианистый водород и цианиды участвуют в построении комплексных соединений аналогичным галогеноводородам и галогенидам образом. Возникающие путем взаимного соединения цианидов цианосоли часто отличаются своей большой устойчивостью. По способу образования и стехиометрическому составу они в значительной степени подобны галогеносолям. Поэтому не подлежит сомнению, что образование цианосолей происходит таким же путем, как и образование галогеносолей. Для того, чтобы ориентироваться в области этих соединений, мы приводим следующее сопоставление их, не претендуя однако на полноту.

Одновалентный центральный атом



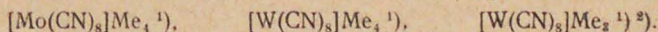
Двухвалентный центральный атом



Трехвалентный центральный атом



Четырех- и пятивалентный центральный атом

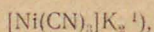


¹) A. Rosenheim и E. Dehn, B. **47**, 392 (1914); **48**, 1167 (1915); O. O. Solenberg, Z. a. Ch. **121**, 281, 298 (1922).

²) O. Olsson, B. **47**, 917 (1914).

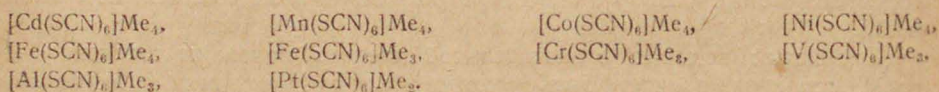
Это сопоставление показывает, насколько необычайно широко распространен шестерной тип среди двойных цианидов, т. е. как часто центральный металлический атом обладает координационным числом 6. Координационное число 8 до сих пор наблюдалось лишь у двойных цианидов молибдена и вольфрама.

Особенный интерес представляет двойной цианид никкеля:

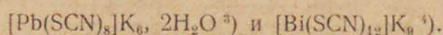


в котором атом никкеля одновалентен.

Двойные роданиды (роданатосоли) совершенно примыкают к галогено- и цианосолям. В отношении систематики они не представляют принципиально ничего нового. Поэтому, надо полагать, достаточно будет указать на то, что у роданатосолей соединения с координативно-шестивалентными центральными атомами играют пожалуй еще большую роль, чем у цианосолей. Это вытекает из следующего сопоставления, заимствованного из работы Г. Гроссмана²⁾:



К этому следует еще добавить соединения:



Эти последние соединения нуждаются еще в изучении для установления их строения.

4а. Соединения кислорода (окислы)

Кислородные соединения можно подразделить на следующие классы: простые окислы, полимерные окислы, перекиси и двойные окислы. В последнюю группу включаются соли кислородных кислот. Полимерные окислы и перекиси могут быть рассматриваемы как частные случаи двойных окислов. Они образуют как бы связующее звено между простыми и двойными окислами. Мы сначала рассмотрим простые окислы, затем двойные (а в связи с этими последними также перекиси), а уже затем полимерные окислы и некоторые более сложно построенные соединения.

а) Простые окислы

Окислы являются наиболее изученной группой соединений в области неорганической химии. Поэтому обзор свойств окислов дает гораздо более законченную картину, нежели, например, в случае сульфидов или тем более селенидов. Несмотря на то, что сродство кислорода к различным элементам носит селективный характер, как то, например, явствует из его отношения

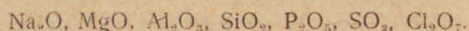
¹⁾ L. Tschugaeff и W. G. Chlopin, С. г. 159, 62 (1914); J. Bellucci и R. Corelli, G. 43 [2], 569 (1913).

²⁾ H. Grossmann, Z. a. Ch. 37, 439 (1903).

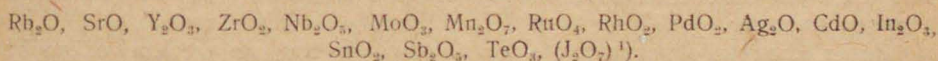
³⁾ H. L. Wells и W. K. Wallbridge, Am. 28, 259 (1902); C. 1902, II, 1306.

⁴⁾ L. Vanino и O. Hauser, Z. a. Ch. 28, 221 (1901).

к F, Cl, Br, J или N, P, As, Sb, это обстоятельство не затемняет общей картины, так как в каждой группе элементов имеются отдельные представители, дающие окислы высшего типа. Вследствие этого состав высших окислов закономерно связан с расположением элементов в периодической системе. В малых периодах валентность по кислороду, как известно, нарастает до 7:



В больших периодах сначала наблюдается закономерное нарастание валентности до 8. Затем следуют 2 переходных элемента, высшие окислы которых отвечают типу MeO_3 (диоксиды). После них следует еще один переходный элемент, высшая форма валентности которого в разных периодах неодинакова (например, медь двухвалентна, серебро одновалентно, золото трехвалентно), а затем опять имеет место нарастание валентности до 7, как в малых периодах. Для примера приводим высшие окислы элементов рубидиевого периода:



[Указанная Вернером последовательность высших типов окислов в больших периодах в части переходных элементов, повидимому, нуждается в некоторых изменениях в связи с получением Д. К. Горалевичем NiO_3 , а также с указаниями на существование окислов двухвалентного серебра и трехвалентной меди. Очевидно, для „переходных“ элементов высший тип окисла не должен обязательно соответствовать формуле MeO_3 . А. Г.].

Относительно физических свойств окислов нужно отметить прежде всего то, что окислы металлоидов летучи; чем „металлическое“ элемент, тем менее летучими являются его окислы. Это — общее правило. Оно, однако, нарушается тем, что очень богатые кислородом окислы металлов, как, например, MnO_3 , Mn_2O_7 , RuO_4 , OsO_4 , также отличаются летучестью наподобие высших галогенных соединений металлов. Указанная аналогия, однако, не простирается так далеко, как можно было бы ожидать, так как летучие окислы металлов встречаются реже, чем летучие галогениды металлов. Это обстоятельство должно быть объясняемо обычно сильно выраженной координационной ненасыщенностью окислов и неполным насыщением сродства кислорода металлами, т. е. именно теми факторами, которые способствуют ассоциации окислов.

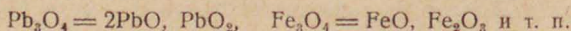
[С современной точки зрения летучесть является характерным отличительным признаком соединений, обладающих так называемой молекулярной решеткой, т. е. кристаллической решеткой, построенной из молекул. В решетках этого типа силы, действующие между отдельными молекулами, гораздо слабее, нежели силы, действующие в пределах каждой молекулы, благодаря чему энергия, необходимая для дисгрегации решетки, невелика. Как общее правило, вещества, образующие координационные решетки, наоборот, трудно-летучи, вне зависимости от того, построена ли решетка из ионов или из нейтральных атомов. Молекулярная решетка характерна для веществ с резко выраженной поляризацией составных частей молекулы

¹⁾ J_2O_7 известен только в виде иодной кислоты и ее солей.

или же для веществ, в которых поле центрального иона целиком экранировано анионами той же молекулы. Примером первых могут служить такие вещества, как H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , H_2S и т. п., примером вторых — такие соединения, как CCl_4 , SiF_4 , SF_6 , OsO_4 . Поскольку атом кислорода двухвалентен, условия для образования молекул с совершенно-окруженным кислородом центральным атомом металла могут иметь место только у высоковалентных элементов, чем и объясняется сравнительная редкость летучих металлических окислов. А. Г.].

В смысле химической характеристики окислов очень важным является их отношение к воде. При этом, однако, необходимо сразу же обратить внимание на то, что во многих случаях соотношения усложняются вследствие ассоциации окислов, благодаря чему мы фактически наблюдаем гидратацию не простого, но полимерного окисла. Поэтому мы должны ограничиться лишь общим указанием на существование кислотообразующих окислов и окислов, образующих основания, а также амфотерных окислов, дающих с водой соединения, одновременно обладающие свойствами основания и кислоты.

Далее, следует отметить, что если один и тот же металл образует несколько окислов, то у высших окислов преобладают кислотные, у низших основные, а у промежуточных амфотерные свойства. В некоторых случаях промежуточные формы окислов могут также представлять собой продукты сочетания высших и низших окислов (двойные окислы). Подобного рода продукты могут быть названы солеобразными окислами. Примером их могут служить:



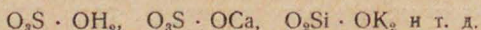
Валентность отдельных элементов по кислороду часто оказывается выше валентности по отношению к галогенам (если считать, что один атом кислорода эквивалентен двум атомам галогена). В особенности это имеет место для случая тяжелых металлов, как, например: хром, марганец, железо и т. д.

[По поводу последней фразы нужно заметить, что и валентность одного и того же элемента по отношению к разным галогенам также весьма часто бывает неодинаковой. Высшие формы соединений характерны для случая фторидов и наименее характерны для случая иодидов. Фактором, определяющим устойчивость высшего типа соединения, является в данном случае атомный объем галогена. А. Г.].

б) Двойные окислы и соли кислородных кислот ¹⁾

Общие замечания. Двойные окислы и соли кислородных кислот ²⁾ представляют собой кислородные соединения высшего порядка, т. е. продукты соединения двух или нескольких окислов.

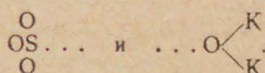
С дуалистической точки зрения кислородные кислоты и их соли формулировались следующим образом:



¹⁾ Относительно теории кислородных кислот см. K. Schäfer, Z. a. Ch. 97, 296 (1916); 98, 70 (1916); A. Hantzsch, B. 50, 1422 (1917) и т. п.

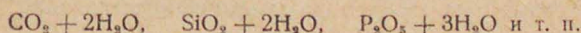
²⁾ Двойные окислы солеобразного характера.

Эта дуалистическая трактовка подобных соединений впоследствии была заменена унитарной, так как выяснилось, что в составе двойного окисла отдельные компоненты утрачивают свою индивидуальность. Мы далеки от того, чтобы возрождать дуализм в его первоначальной форме, но тем не менее в дальнейшем будем часто пользоваться формулами дуалистического типа, ибо эти последние с одной стороны подчеркивают важный с точки зрения систематики неорганических соединений взгляд на соединения высшего порядка как на продукт взаимного сочетания соединений первого порядка, а с другой стороны потому, что они дают возможность непосредственно устанавливать связь между двойными окислами и другими классами соединений высшего порядка. Развившиеся на почве классического учения о валентности воззрения на причину и способ взаимного соединения отдельных окислов, как мы уже видели выше, неверны. Способность образовывать соединения высшего порядка характерна не только для одних окислов, но вообще для всех соединений первого порядка. В основе этой способности лежит то обстоятельство, что находящиеся в составе соединений первого порядка элементарные атомы располагают еще неиспользованными запасами свободного сродства. В частном случае образования солей кислородных кислот соединение окислов обусловлено проявлением побочной валентности центрального атома кислотного окисла и проявлением побочной валентности кислородного атома основного окисла, как, например:



Таким образом, кислородные кислоты и их соли во всяком случае первично также являются молекулярными соединениями. Они отличаются от других молекулярных соединений только в том отношении, что, благодаря двухвалентности кислорода и легкой подвижности атомов водорода или соответствующего металла, они легко могут переходить в обычные соединения, строение которых может быть объяснено классической теорией валентности.

Количественные соотношения при образовании кислородных кислот и их солей. Выяснив в общих чертах картину образования кислородных кислот и их солей, мы обратимся к вопросу о количественных закономерностях, которым подчинены эти процессы. Здесь прежде всего нужно упомянуть о том, что один и тот же кислотный ангидрид может соединяться с переменным количеством других (основных) окислов. Когда речь идет о соединениях кислотного ангидрида с водой (кислоты), то наиболее богатые водой типы называют по большей части ортоформами. Примером ортоформ могут служить:

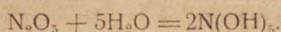


Ортоформы, как таковые, часто неустойчивы, в то время как производящиеся от них соли и эфиры поддаются изолированию.

При теоретических рассуждениях часто считают возможным допускать существование также таких гипотетических гидратных форм, которые не

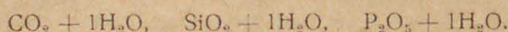


оправданы наличием производящихся от них солей или эфиров. Это имеет, например, место в случае азотной кислоты при допущении гидрата состава:

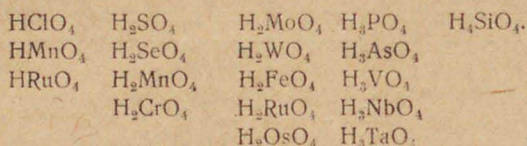


С подобными произвольными допущениями необходимо энергично бороться, ибо они могут в сильнейшей степени исказить картину действительно наблюдающихся соотношений. Так, существование гидрата $\text{N}(\text{OH})_5$ исключается, ибо координационное число азота никогда не превышает 4.

Более бедные водой кислоты обозначают как метаформы. К ним, например, относятся:

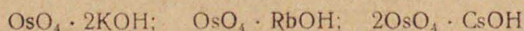


Для установления законов, управляющих образованием кислородных кислот и их солей, большой интерес представляет вопрос о максимальном числе молекул основных окислов, могущих присоединиться к молекуле кислотного окисла. Если сопоставить наиболее богатые кислородом формы кислот и солей, то обращает на себя внимание тот факт, что очень многие из них заключают одно и то же предельное число связанных с центральным атомом кислородных атомов:



Мы находим, что очень большое число кислородных кислот содержат максимум четыре атома кислорода. К этому явлению мы еще вернемся впоследствии. Предельное число 4 в кислородных кислотах совпадает с числом кислородных атомов в наивысших окислах RuO_4 и OsO_4 , которые неспособны к присоединению других окислов¹⁾.

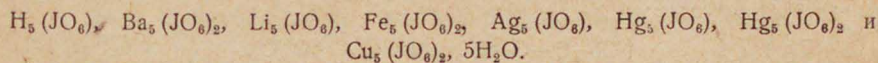
[Работами Л. А. Чугаева, а также Краусса было показано, что OsO_4 все же может давать хотя и относительно неустойчивые соединения с гидратами окисей щелочных металлов. Так получены соединения:



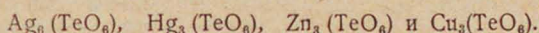
Первое из этих соединений может быть рассматриваемо как производное гипотетической кислоты $\text{H}_3[\text{OsO}_4\text{X}_2]$. Аналогами этого соединения, по видимому, являются полученные Крауссом и Вилькеном соединения типа $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{CsF}$. Существование этих продуктов показывает, что вопреки старому представлению, четырехокись осмия не является координативно-насыщенной. Что касается соединений $\text{OsO}_4 \cdot \text{RbOH}$ и $2\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$, то выяснение их структуры требует дальнейших исследований. А. Г.].

¹⁾ По этому поводу см. данные о присоединении гидроокисей металлов к тетраоксиду осмия; Л. Tschugaeff, С. г. 167, 162 (1918), а также: J. Krauss и Wiek, Z. a. Ch. 145, 151 (1925); Л. А. Чугаев и Лукашук, Изв. Инст. по изуч. плат. вып. 8, стр. 150 (1929); V. Wartenberg, Lieb. Ann. 440, 99 (1924); Jost и White, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 81 (1928).

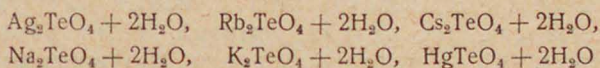
В некоторых редких случаях констатировано существование и более богатых кислородом кислотных радикалов. Еще недавно единственным представителем соединений этого типа была иодная кислота. Она заключает комплексный радикал (JO_6) , как это явствует из состава следующих периодатов:



Благодаря исследованию Е. В. Гутчинса младш.¹⁾, мы теперь знаем, что подобный же комплексный радикал, (TeO_6) , заключается в теллуровой кислоте. В частности, получены следующие теллулаты:



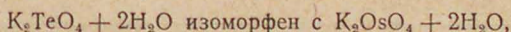
Так называемые нормальные теллулаты:



должно себе поэтому представлять как кислые соли ортотеллуровой кислоты $(\text{TeO}_6)\text{H}_6$.

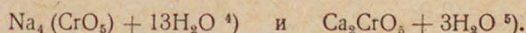
Пеллини²⁾ приготовил метиловый эфир ортотеллуровой кислоты, а именно $[\text{Te}(\text{OCH}_3)_6]$. Весьма интересно то обстоятельство, что оба элемента, способные к образованию кислот, заключающих радикалы типа RO_6 , занимают соседние места в периодической системе.

Изоморфизм нормальных теллулатов с соответствующими осмиатами³⁾, например,



заставляет предполагать, что и гидратированные осмиаты представляют собой кислые соли ортокислоты $(\text{OsO}_6)\text{H}_6$.

Для хромовой кислоты доказана способность к образованию солей типа $\text{Me}_4(\text{CrO}_5)$. Так, получены соли:



Таким образом, мы можем различать 2 предельных типа кислородных кислот, характеризующихся наличием четырех или соответственно шести атомов в составе комплексного радикала. По своему составу предельные радикалы (RO_4) и (RO_6) соответствуют основным типам комплексных радикалов, характерным и для остальных групп соединений высшего порядка. Радикалы (RO_4) отвечают плоскостной, а радикалы (RO_6) — пространственной интерпретации координационного числа соответствующих элементов (см. главу о стереохимии неорганических соединений). [Радикалы (RO_4) могут иметь и тетраэдрическую структуру. А. Г.].

¹⁾ Е. В. Hutchins jun., Am. Soc. **27**, 1157 (1905); C. **1905**, II, 1219.

²⁾ G. Pellini, G. **46** (II), 247 (1916); C. **1917**, I, 11.

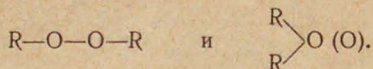
³⁾ J. W. Retgers, Z. a. Ch. **12**, 98 (1896).

⁴⁾ F. Mylius и Funk, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 449 (1900); F. A. H. Schreinemakers, Ph. Ch. **55**, 91 (1906).

⁵⁾ F. Mylius и J. v. Wrochem, B. **33**, 3689 (1900).

в) Перекиси

Простые перекиси типа R_2O_2 можно рассматривать как продукты сочетания двухвалентно-функционирующей молекулы кислорода с атомами элементов. Строение этих соединений может быть выражаемо одной из следующих формул:

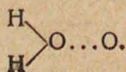


Первая из этих формул однозначна в валентно-химическом отношении. Она передает строение целого ряда органических производных перекиси водорода. Вторая формула однозначна только в смысле связи между одним из кислородных атомов и остатками R, однако неоднозначна в части, касающейся природы связи между обоими кислородными атомами. Проще всего себе представить, что второй кислородный атом двумя единицами сроства связан с первым, который, таким образом, является четырехвалентным. Все же надо иметь в виду, что такое воззрение предполагает эквивалентность валентности металлоидов по водороду и по кислороду. Такое уподобление, правда, может быть формально проведено на бумаге, все же оно не отвечает действительному положению вещей. Более глубокое представление о сущности перекисей может быть получено путем сопоставления простых окислов с хлоридами, сульфидами, фосфидами и т. п., а перекисей с продуктами, которые получают из только что перечисленных соединений в результате присоединения к ним кислорода (оксосоли).

	Бинарные соединения	Моноксиды	Диоксиды	Триоксиды	Тетроксиды
Хлориды	RCI	RCIO	RCIO ₂	RCIO ₃	RCIO ₄
Сульфиды	R ₂ S	R ₂ SO	R ₂ SO ₂	R ₂ SO ₃	R ₂ SO ₄
Фосфиды	R ₃ P	R ₃ PO	R ₃ PO ₂	R ₃ PO ₃	R ₃ PO ₄
Окиси	R ₂ O	R ₂ OO	R ₂ OO ₂	R ₂ OO ₃	—

С этой точки зрения обычные перекиси R_2O_2 относятся к типу моноксидов, найденные в области органических соединений, так называемые озониды (R_2O_3) — к диоксидам, а перекиси щелочных металлов K_2O_4 , Rb_2O_4 и Cs_2O_4 — к триоксидам. При таком подходе как обычные, так и более богатые кислородом перекиси должны быть относимы к соединениям высшего порядка.

[Применение физико-химических методов к вопросам строения перекисей позволило получить существенно интересные данные. И. А. Казарновский произвел расчет энергии, потребной для разложения газобразной перекиси водорода на водяной пар и атомный кислород, исходя из предположения, что перекись водорода построена по типу



Этот расчет дал цифру, почти в 100 раз меньшую находимой на опыте.

Несимметричная формула перекиси водорода, таким образом, повидимому, отпадает. С другой стороны, обнаружение у перекиси водорода большого дипольного момента ясно указывает на то, что атомы в молекуле перекиси расположены не на одной прямой, но молекула должна быть согнута:

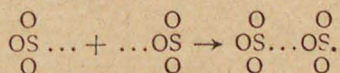


Эти данные, однако, не дают еще права для заключения относительно аналогичного строения солей перекиси водорода. Вопрос об их строении находится в стадии выяснения. А. Г.].

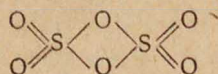
г) Полимерные окислы

До сих пор мы ограничивались рассмотрением соединений, образованных сочетанием двух различных окислов. Теперь возникает вопрос, не могут ли соединяться друг с другом молекулы одного и того же окисла. Обычно мы считаем простые окиси мономолекулярными, но это далеко не всегда соответствует действительности. Многие окиси сильно полимеризованы. По своему характеру эта полимеризация вполне отвечает процессу соединения разнородных окислов при образовании солей кислородных кислот. Наряду с процессом комплексообразования с участием разнородных окислов следует поставить процесс комплексообразования, в котором принимают участие молекулы одного и того же окисла (аутокомплексобразование). В качестве примеров подобного явления можно указать на трехокись серы, а также на As_2O_3 , которым на основании определения молекулярного веса следует приписать удвоенные формулы: $(\text{SO}_3)_2$ и $(\text{As}_2\text{O}_3)_2$. Сильно полимеризованной как в жидком, так и в твердом состоянии является также вода¹⁾.

Если мы примем, что у SO_3 имеются неиспользованные побочные валентности серы и кислорода, то можно следующим образом представить себе образование удвоенной молекулы:



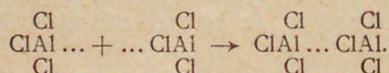
Происходит ли затем перегруппировка этого полимерного окисла в обычно-валентное соединение,



¹⁾ Высокоплавкие окислы, как CrO_3 , SiO_2 , TiO_2 и т. п., согласно современному учению о структуре кристаллов, не могут более быть по-просту рассматриваемы как сильно полимеризованные. При наличии между находящимися в отдельных узлах решетки молекулами окисла сильного сродства может получиться впечатление полимеризации.

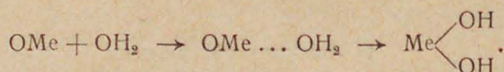
сказать очень трудно. Следует, однако, иметь в виду, что совершенно аналогичные явления полимеризации наблюдаются также и на примере галогенидов, где последующие перегруппировки в обычно валентные соединения уже невозможны.

Пример:

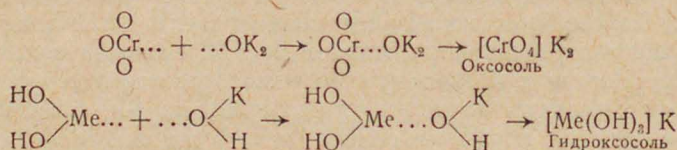


д) Гидроксосоли

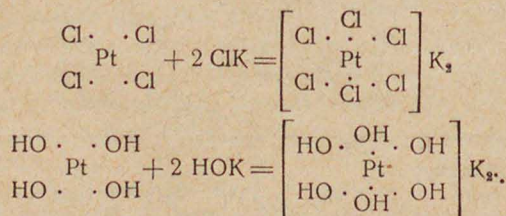
Когда вода присоединяется к окислу металла, то образовавшийся первично двойной окисел, вследствие двухвалентности кислорода и легкой подвижности водорода, обычно перегруппировывается в гидроксид по схеме:



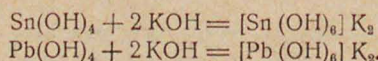
Некоторые из гидроксидов обладают свойством координировать около своего центрального атома другие гидроксиды. В результате такого процесса возникают солеобразные соединения — *гидроксосоли*, которые аналогичны оксосолям, образованным сочетанием окислов:



В анионе гидроксолей гидроксильные группы играют, следовательно, ту же роль, что атомы кислорода в обычных солях кислородных кислот или атомы галогенов в галогеносолях. В самом деле, между гидроксо- и галогеносолями можно вполне провести параллель. Так, образование комплекса из гидрата окиси платины (платегидроксида) и едкого кали (гидроксида калия) вполне аналогично реакции между соответствующими хлоридами:



Наподобие платегидроксида ведут себя также $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и $\text{Pb}(\text{OH})_4$:

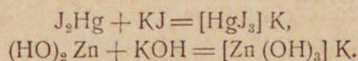


Полнейшая аналогия солей гексагидроксоплатиновой, гексагидроксооловянной и гексагидроксосвинцовой кислоты была изящным образом

доказана Беллучи и Парравано ¹⁾). Эти авторы смогли показать, что соли указанных трех кислот изоморфны.

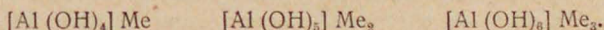
У рассмотренных гидроксидов солеобразование происходит, следовательно, не так, как это до сих пор обычно принималось, т. е. не путем *замещения* гидроксильного водорода металлом, а путем *присоединения* „основных“ гидроксидов к центральному атому „кислотных“ гидроксидов. Кислотами, производящимися от гидроксосолей, являются гидратированные гидроксиды металлов, как, например, $(\text{HO})_4\text{Pt}(\text{OH}_2)_2$, $(\text{HO})_4\text{Sn}(\text{OH}_2)_2$, $(\text{HO})_4\text{Pb}(\text{OH}_2)_2$. В большинстве случаев эти гидраты в свободном состоянии неустойчивы и распадаются на ангидриды (гидроксиды металлов) и воду наподобие того, как это имеет место для угольной кислоты, хромовой кислоты и т. д.

Число гидроксосолей пока еще не очень велико, однако, есть все основания думать, что оно увеличится в результате дальнейших исследований. Весьма вероятно, между прочим, что к этому классу соединений должны быть отнесены полученные Сендеренсом ²⁾ соли новой сурьмяной кислоты. Согласно Пфейфферу ³⁾, растворимость гидроксидов цинка, алюминия и т. п. в щелоках также сводится к образованию гидроксосолей. Происходящие при этом процессы вполне соответствуют реакциям, имеющим место при растворении иодной ртути в иодистом калии:

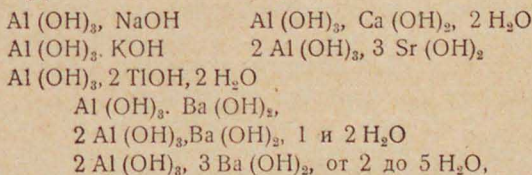


Применительно к случаю алюминия это воззрение подтверждается фактом существования целого ряда выделенных в чистом состоянии гидроксоалюминатов.

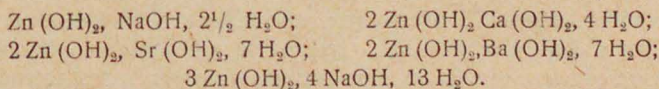
Теоретически следует ожидать наличия следующих типов (А. Вернер):



Так как в литературе ⁴⁾ описаны следующие соединения:



то нам тем самым известны представители всех теоретически возможных типов. В значительно меньшей степени изучены цинкаты ⁵⁾.



¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14, I, 378 (19 5); G. 35 [2], 500 (1905); C. 1905, I, 1552.

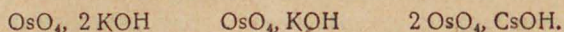
²⁾ Bl. [3] 21, 47 (1899).

³⁾ B. 40, 4042 (1907).

⁴⁾ E. Beckmann, J. pr. 26, 385 (1882); E. T. Allen и H. F. Rogers, Am. 24, 304 [1900]; C. 1900, II, 1058; L. F. Hawley, Am. Soc. 29, 300 (1907); C. 1907, I, 1754.

⁵⁾ A. H. Comey и C. Jackson, Am. 11, 145 (1889); G. Bertrand, C. r. 115, 939 (1892).

Ауриаты тоже относятся к классу гидроксосолей. Ауриат калия имеет состав: $K[Au(OH)_4] \cdot H_2O$ ¹⁾, совершенно аналогичный составу хлорауриата калия $K[AuCl_4] \cdot H_2O$. Как промежуточную ступень между гидроксо- и оксосолями мы должны рассматривать полученные Л. А. Чугаевым²⁾ соединения:



е) Комплексные соли кислородных кислот (кислородные соли)

Существование цианосолей и роданатосолей, аналогичных галогеносолям указывает нам на то, что радикалы типа циана или родана могут так же принимать участие в построении комплексных солей, как и элементарные атомы (O, N, Cl, Br и т. п.). Поэтому можно ожидать, что точно так же должны вести себя и остатки обычных солей кислородных кислот. Такие остатки, как (NO_3) , (NO_2) , (SO_4) , (SO_3) , (CO_3) , (C_2O_4) и т. п., должны быть способны играть роль атомов кислорода или галогена в соединениях типа двойных окислов или двойных галогенидов. К тому же заключению приводит нас и рассмотрение гидроксосолей, ибо при замещении водородных атомов гидроксильных групп атомными группами (NO_2) ¹⁾, (NO) ¹⁾, (SO_2) ¹⁾ и т. п. мы должны притти к комплексным солям кислородных кислот типа $[Me(OAc)_x] R_y$. Так как подобных кислотных остатков имеется очень много, то становится понятным огромное число и разнообразие комплексных солей кислородных кислот. Нитраты дают нитратосоли, сульфаты — сульфатосоли, из оксалатов образуются оксалатосоли и т. д. Устойчивость всех этих аналогичных по строению соединений в водном растворе прежде всего определяется характером связи кислотных остатков с центральным атомом.

Если кислотные остатки связаны с центральным атомом ионогенно, то в таком случае в водном растворе наблюдается далеко идущий распад комплекса на компоненты.

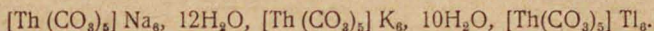
Очень часто поэтому комплексные соли кислородных кислот ведут себя как типичные двойные соли, т. е. в растворе с помощью соответствующих реагентов могут быть открыты входящие в их состав ионы. Такая картина характерна для большинства нитратосолей.

Сульфаты более склонны к комплексообразованию чем нитраты. Еще большая тенденция к комплексообразованию свойственна карбонатам и оксалатам, благодаря чему мы и знаем очень большое число устойчивых комплексных карбонато- и оксалатосолей. Для правильного истолкования строения этих соединений нужно, однако, иметь в виду, что у сульфато-, карбонато- и оксалатосолей, благодаря двухвалентности кислотных радикалов (SO_4 , CO_3 , C_2O_4), могут иметь место те же явления, что и в случае солей кислородных кислот, а именно перегруппировки молекулярных соединений в обычно-валентные соединения. В каждом отдельном случае нужно специальными опытами выяснять, произошла ли подобная перегруппировка или нет. Эти перегруппировки исключаются только в том случае, если число присоединенных молекул настолько велико, что переход в обычно-валентное соединение становится невозможным. Таково положе-

¹⁾ E. Frémy, A. ch. [3] 31, 483 (1851).

²⁾ L. Tschugaeff, C. r. 167, 162 (1918).

ние, например, в случае синтезированных А. Розенгеймом¹⁾ двойных карбонатов тория:

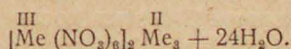


Значительно более устойчивыми, чем нитрато- и сульфатосоли являются нитрито- и сульфитосоли. Их особое положение обусловлено специальными причинами, которые мы подробнее рассмотрим при обсуждении указанных соединений.

В последующем изложении будут более подробно рассмотрены некоторые имеющие большое значение группы комплексных солей кислородных кислот.

Нитратосоли. Нитратосоли — это соединения, образующиеся при сочетании двух или нескольких простых нитратов.

Весьма интересна, например, группа изоморфных комплексных нитратов, обладающих общей формулой:



Нитраты эти, как известно, имеют большое значение при разделении редких земель. Следующие соли этого ряда уже описаны в литературе:

	Mg	Zn	Mn	Co	Ni
La	+ 4)	+ 3)	+ 2)	—	+ 5)
Ce	+ 8)	+ 9)	+ 6)	+ 6)	+ 7)
Pr	+ 5)	+ 5)	+ 5)	+ 5)	+ 5)
Nd	+ 11)	+ 5)	+ 5)	+ 5)	+ 5)
Sm	+ 12)	+ 5)	+ 4)	+ 5)	+ 4)
Gd	+ 13)	+ 5)	—	+ 5)	+ 14)
Bi	+ 10)	+ 10)	—	+ 10)	+ 10)

Построение нитратосолей происходит, вероятно, таким образом, что путем взаимного насыщения побочной валентности кислородного атома группы NO_3 одного компонента и одной побочной валентности металличе-

¹⁾ A. Rosenheim, V. Samter и J. Davidsohn, Z. a. Ch. **35** 436 (1903).

²⁾ A. Damour и H. St. Claire-Deville, J. **1858**, 135.

³⁾ F. Frerichs и F. Smiths, A. **191**, 358 (1878).

⁴⁾ M. Holzmann, J. pr. **75**, 350 (1858).

⁵⁾ G. Jantsch, Z. a. Ch. **76**, 305 (1912).

⁶⁾ L. Th. Lange, J. pr. **82**, 129 (1861); H. Zschiesche, J. pr. **107**, 97 (1869).

⁷⁾ L. Th. Lange, J. pr. **82**, 140 (1861).

⁸⁾ C. Rammelsberg, Ann. d. Physik **108**, 435 (1859).

⁹⁾ L. Th. Lange, J. pr. **82**, 141 (1861).

¹⁰⁾ G. Urbain и H. Lacombe, C. r. **137**, 568 (1903).

¹¹⁾ E. Demarçay, C. r. **130**, 1020 (1900); C. **1901**, I, 1011.

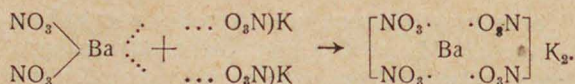
¹²⁾ E. Demarçay, C. r. **130**, 1185 (1900).

¹³⁾ E. Demarçay, C. r. **131**, 343 (1900).

¹⁴⁾ G. Urbain, C. r. **140**, 583 (1905).

ского атома второго компонента, происходит соединение простых нитратов в высшую молекулярную единицу¹⁾.

Образование нитрата калия и бария может, например, быть выражено следующей схемой:

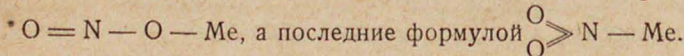


Большинство элементов, которые (в качестве центральных атомов) образуют нитратосоли, принадлежат к двум последним периодам естественной системы элементов; в цезиевом периоде этим свойством обладают первые элементы: Ba, La, Ce, Pr, Nd и последние: Au, Hg, Tl, Pb, Bi, в следующем (высшем) периоде — торий²⁾.

Способность к образованию нитратосолей мы находим сверх того еще у некоторых тяжелых и благородных металлов (Ni, Fe, Ag), а также у цинка и магния. У водорода тоже чрезвычайно ярко выражена тенденция к образованию нитратосоединений. В этих последних комплексы $[\text{H}(\text{NO}_3)_x]$ ведут себя как кислотные радикалы. Характерными примерами этих соединений являются кислые нитраты некоторых кобальтиаков. Что касается кислых нитратов щелочных металлов, то возможно, что они образуются путем присоединения нитратных остатков к щелочному металлу, так что, например, соединению $\text{RbNO}_3 \cdot 5\text{HNO}_3$ можно приписать формулу $[\text{Rb}(\text{NO}_3)_6]\text{H}_5$.

Из известных нам нитратосолей многие соответствуют предельному типу $[\text{Me}(\text{NO}_3)_6]\text{Me}'$, который, однако, никогда не преступается. Замечательно еще то, что наиболее устойчивые нитратосоли производятся от трехвалентных элементов: висмута, золота и редкоземельных металлов.

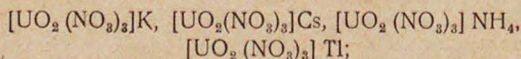
Нитриты и двойные нитриты. У нитритов следует различать два различных типа соединений. Соединения первого типа в водном растворе электролитически диссоциированы. Сюда относятся щелочные нитриты. Соединения второго типа в водном растворе очень мало или вовсе не диссоциированы. Этому типу соответствуют нитриты тяжелых и благородных металлов. Весьма вероятно, что эта характерная разница зависит от различного строения нитритов, в том смысле, что первые обладают формулой



Что нитриты действительно могут иметь двоякое строение, выражаемое обеими этими формулами, следует из того, что существуют изомерные соединения азотистой кислоты, имеющие характер солей, изомерия которых

¹⁾ Не исключено, что в этих и подобных комплексных солях кислотный остаток в целом действует комплексообразующе, так что действие сродства не исходит от одного определенного кислородного атома.

²⁾ Уран также образует нитратосоли, которые, однако, принадлежат к смешанному типу:



См. также R. J. Meyer и F. Wendel, B. 36, 4055 (1903); A. Sachs, Z. Kr. 38, 496 (1903); E. Rimbach, B. 37, 472 (1904).

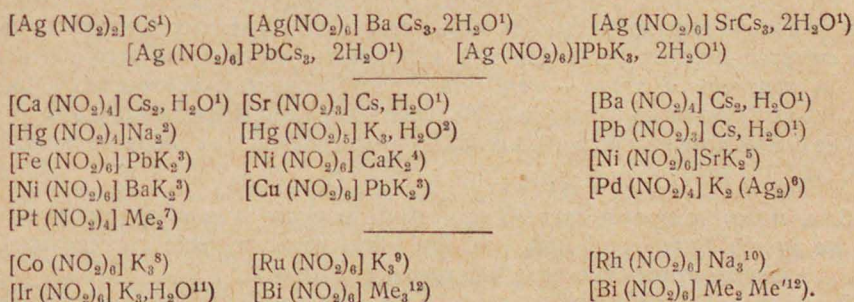
основывается на отображенной вышеуказанными формулами различной связи остатка (NO_2) с металлом (см. главу: Солевая изомерия). Из этих изомерных соединений (в частности у кобальта) нитросоединения $\text{Me} - \text{NO}_2$ устойчивее, чем нитритосоединения $\text{Me} - \text{O} - \text{NO}$, так что, повидимому, нитриты тяжелых металлов вообще следует рассматривать как нитросоединения.

[Применительно к нитритам двухвалентной платины И. И. Черняев показал прямым опытом, что связь NO_2 -группы с Pt осуществляется через азот. Это было доказано тем, что при действии на эти соединения водорода *in statu nascendi* нитрогруппа может быть восстановлена до аммиака без отрыва от платины [(Изв. Плат. Инст. вып. 7. стр. 52). А. Г.]

Нитросоединения тяжелых металлов обладают способностью присоединять нитриты типа $\text{Me} - \text{ONO}$, образуя при этом комплексные нитросоли, в которых, вероятно, все группы NO_2 одинаковым образом связаны с тяжелым металлом через азот. Устойчивость этих нитросолей, разумеется, неодинакова, в зависимости от природы центрального атома.

Рассмотренные нами только что двойные нитриты, в которых нитрогруппа связана с металлом через азот, не являются, собственно говоря, комплексными солями кислородных кислот. Если же, несмотря на это, они здесь упоминаются, то это делается только с целью рассмотреть их в связи с родственными им нитратосолями. Не только нитриты тяжелых металлов, но также и нитриты щелочноземельных металлов обладают способностью образовывать двойные нитриты. Следует ли им приписывать такие же формулы, как двойным нитритам тяжелых металлов, пока еще не выяснено.

Ниже приводится сопоставление некоторых комплексных нитритов; формулы их написаны так, что атому тяжелого металла приписана роль центра комплексного аниона. Весьма любопытно, что среди комплексных нитритов существуют своеобразно составленные тройные соли:



¹) G. S. Jamieson, Am. 38, 614 (1907); C. 1908, I, 338.

²) V. Kohlschütter, B. 35, 483 (1902).

³) C. Przibylla, Z. a. Ch. 15, 419 (1897).

⁴) J. 1864, 717.

⁵) C. Przibylla, Z. a. Ch. 18, 448 (1898).

⁶) J. Lang, J. pr. (1) 83, 421 (1861); W. Gibbs, J. pr. (1) 91, 172 (1864).

⁷) J. Lang, J. pr. (1) 83, 415 (1861).

⁸) Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters V (1), 517.

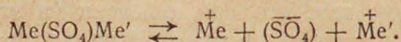
⁹) A. Joly и M. Vèzes, C. r. 109, 667 (1889).

¹⁰) F. Leidié, C. r. 111, 106 (1890).

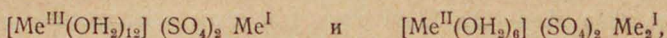
¹¹) W. Gibbs, 4, 280 (1871).

¹²) W. C. Ball и H. H. Abram, Soc. 103, 2110 (1913).

Двойные сульфаты и сульфатосоли. Количество известных нам двойных сульфатов очень велико; поэтому представляется целесообразным подразделить их на группы. Мы должны различать две большие группы двойных сульфатов. Первую группу образуют двойные сульфаты в узком смысле этого слова, соединения типа $\text{Me}(\text{SO}_4)_2\text{Me}'$, в которых оба металла ионогенно связаны с остатком SO_4 так, что эти соединения в водном растворе диссоциируют на ионы следующим образом:

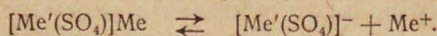


К этой группе относятся прежде всего квасцы и двойные соли ряда купоросов:



в которых трех- или двухвалентный металлический атом всегда окружен молекулами воды.

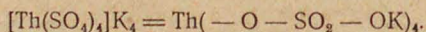
Соединения второй группы, называемые обыкновенно сульфатосолями, совершенно подобны галогено- и нитратосолям; у них остаток SO_4 связан с одним металлическим атомом ионогенно, а с другим неионогенно:



К сульфатосоединениям мы должны, между прочим, причислить хромосерные кислоты и их соли, а также иридиевокалиевый сульфат $[\text{Ir}(\text{SO}_4)_3]\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^1$, так как указанные соединения не дают осадка BaSO_4 с хлористым барием. Сюда же целесообразно отнести некоторые соединения сернокислого церия и сернокислого тория с сульфатами щелочных металлов:

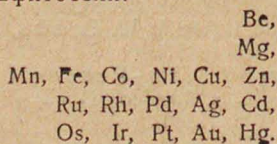


Чему равна координационная емкость остатка SO_4 в этих соединениях, занимает ли этот остаток одно или два координационных места при центральном металлическом атоме — нам еще с достоверностью неизвестно. Может быть та или другая из этих сульфатосолей (например, ториевокалиевый сульфат) на самом деле является обычно-валентным соединением (первого порядка):



Вообще, исчерпывающая систематика двойных сульфатов в настоящее время еще не может быть проведена, так как, прежде всего, еще систематически не исследовано отношение этих соединений к воде.

Двойные сульфиты и сульфитосоли. Сернистая кислота обнаруживает явную способность к образованию устойчивых комплексных солей, в которых остаток сернистой кислоты неионогенно связан с благородными и тяжелыми металлами. Следующий обзор дает представление о важнейших элементах, образующих сульфитосоли:

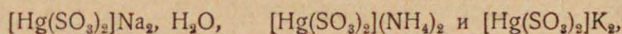


¹⁾ M. Delépine, C. r. 142, 1525 (1906).

К этим элементам, стоящим в периодической системе рядом, присоединяется еще уран.

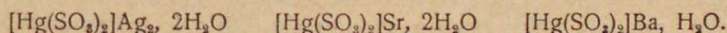
Подробнее всего до сих пор исследованы сульфитосоли ртути, комплексный характер которых был разъяснен главным образом работами К. Барта¹⁾.

Барт доказал для солей:



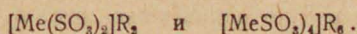
что в них ртуть связана неионогенно, так что, следовательно, комплекс $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ ведет себя как сложный кислотный радикал. Этим объясняется уже наблюдавшееся Л. Пеан де Сент Жиллем²⁾ безразличие этих солей по отношению к щелочам, фосфатам, карбонатам, ферро- и феррицианиду калия, которые не вызывают выпадения осадков.

Таким образом, упомянутые соединения должны рассматриваться, как уже было указано Е. Диверсом и Т. Шимидцу³⁾, как соли „ртутносульфоновой кислоты“ $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]\text{H}_2$. Серебряная, стронциевая и бариевая соли этой кислоты также были получены К. Бартом:

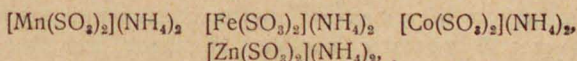


Эти сульфитосоли, в которых содержащийся в анионе металл находится, вероятно, в прямой связи с серой сульфитного остатка, не являются в действительности комплексными солями кислородных кислот. Рассматриваются же они здесь по соображениям целесообразности.

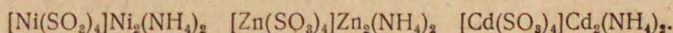
От других двухвалентных металлов, как, например, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, также производятся сульфитосоли. Они соответствуют следующим двум типам:



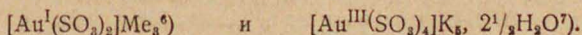
Известны, например, следующие соединения⁴⁾:



а также:



Весьма запутанные соотношения наблюдаются на двойных сульфитах меди и серебра; работы отдельных исследователей привели к совершенно различным результатам. Согласно А. Розенгейму⁵⁾, указанные обстоятельства следует приписать тому, что некоторые вещества, описанные как химические соединения, на самом деле представляют собой смешанные кристаллы, как, например, в случае комбинации щелочного сульфита и сульфита одновалентной меди. Золото образует два ряда сульфитосоели:



¹⁾ К. Barth, Ph. Ch. 9, 176 (1892).

²⁾ A. ch. [3] 36, 80 (1852).

³⁾ Soc. 49, 533 (1886).

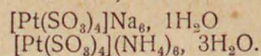
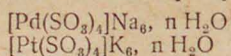
⁴⁾ E. Berglund, B. 7, 470 (1874).

⁵⁾ A. Rosenheim и S. Steinhäuser, Z. a. Ch. 25, 78 (1900).

⁶⁾ A. Haase, Z. 1869, 535; J. 1869, 292.

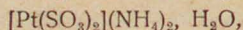
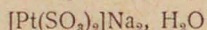
⁷⁾ E. Frémy, A. ch. [3] 31, 485 (1851).

Интерес представляют еще сульфитосоли *палладия*¹⁾ и *платины*²⁾:



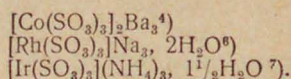
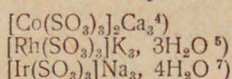
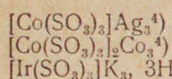
Эти соли совершенно соответствуют типу галогеносолей $(\text{MeX}_4)\text{R}_3$, так что следует принять, что сульфитный остаток во всех этих соединениях занимает только одно координационное место.

От платины сверх того производятся следующие соли³⁾:



в которых остаток SO_3 , возможно, занимает два координационных места. Особняком стоит соль $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_3]\text{Na}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$.

Трехвалентные элементы: кобальт, родий и иридий образуют сульфитосоли, обладающие общей формулой $[\text{Me}(\text{SO}_3)_3]\text{R}_3$:

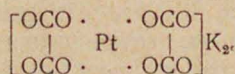
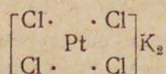


В этих солях остатку SO_3 следует приписать координационную емкость, равную двум, так как центральным атомам Co, Rh и Ir всегда соответствует координационное число 6.

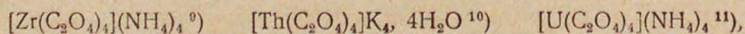
Среди щелочных сульфитов имеется целый ряд солей, одновременно содержащих различные щелочные металлы. Следует, однако, отметить, что описанная К. Бартом изомерия солей KSO_3Na и NaSO_3K , согласно исследованиям Г. С. Фрапса⁸⁾, не подтверждается.

Двойные оксалаты и оксалатосоли. Остаток шавелевой кислоты также обладает ярко выраженной способностью к образованию комплексов, что видно из сопоставления двойных оксалатов и оксалатосолей, согласно которому нам известно свыше трехсот соединений этого рода. Уже и теперь можно показать, что в основном образование оксалатосолей подчиняется тем же закономерностям, как и образование других соединений высшего порядка.

Остаток шавелевой кислоты вообще занимает два координационных места. Так, тетрахлороплатоату калия соответствует, например, диоксалатоплатоат калия:



Если бы то же явление имело место у двойных оксалатов



¹⁾ F. Wöhler, A. 174, 200 (1874).

²⁾ A. Litton и G. Schnedermann, A. 42, 318 (1842); M. Peyrone, A. 51, 5 (1844); J. Liebig, A. 23, 23 (1837); C. Birnbaum, A. 139, 170 (1866).

³⁾ A. Litton и G. Schnedermann, A. 42, 318 (1842); M. Peyrone, A. 51, 5 (1844); J. Liebig, A. 23, 23 (1837); C. Birnbaum, A. 139, 170 (1866).

⁴⁾ E. Berglund, B. 7, 471 (1874).

⁵⁾ Dammer, Hdb. d. anorg. Ch. III, 867 (1893).

⁶⁾ K. Seubert и K. Kobbe, B. 23, 2558 (1890).

⁷⁾ C. Birnbaum, A. 136, 183 (1865).

⁸⁾ G. S. Fraps, Am. 23, 202 (1900); C. 1900, I, 346.

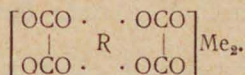
⁹⁾ F. P. Venable и Ch. Baskerville, Am. Soc. 19, 13 (1897); C. 1897, I, 905.

¹⁰⁾ P. T. Cleve, Bl. [2] 21, 122 (1874).

¹¹⁾ C. Rammelsberg, Ann. d. Physik 59, 23 (1843).

то металлам Zr, Th, U следовало бы в этих соединениях приписать координационное число 8.

Среди многочисленных оксалатосолей особенно часто встречаются некоторые немногие типы; поэтому они заслуживают особого внимания. У двухвалентных металлов — это тип:



Значение и распространенность этого типа соединений ясно видны из следующего сопоставления:

	Na	K	NH ₄
[Mn(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	—	2H ₂ O ¹⁾	2H ₂ O ¹⁾
[Fe(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	—	1H ₂ O ²⁾	3H ₂ O ²⁾
[Co(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	—	6H ₂ O ³⁾	6H ₂ O ⁴⁾
[Ni(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	—	6H ₂ O ³⁾	—
[Pd(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	2H ₂ O ⁶⁾	3H ₂ O ⁵⁾	2 и 8H ₂ O ⁷⁾
[Pt(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	4 и 5 H ₂ O ⁸⁾	2H ₂ O ⁹⁾	2H ₂ O ¹⁰⁾
[Cu(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	2H ₂ O ¹¹⁾	2 и 4H ₂ O ¹²⁾	2H ₂ O ¹²⁾
[Be(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	1 и 1 ² / ₃ H ₂ O ¹³⁾	0H ₂ O ¹⁴⁾	0H ₂ O ¹⁴⁾
[Mg(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	—	6H ₂ O ¹⁵⁾	—
[Zn(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	—	4H ₂ O ¹⁶⁾	3H ₂ O ¹⁶⁾
[Cd(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	2H ₂ O ¹⁷⁾	2H ₂ O ¹⁷⁾	—
[Hg(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	—	2H ₂ O ¹⁾	2 H ₂ O ¹⁾
[Sn(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	—	1H ₂ O ¹⁸⁾	1 и 3H ₂ O ¹⁸⁾
[Pb(C ₂ O ₄) ₂]Me ₂	—	2 ¹ / ₂ H ₂ O ¹⁹⁾	—

¹⁾ A. Souchay и E. Lenssen, A. 102, 44, 46, 48, 50 (1857).

²⁾ J. Eder и E. Valenta, M. 1, 763 (1880).

³⁾ C. Rammelsberg, Ann. d. Physik 95, 197 (1855).

⁴⁾ Fr. Ephraim, B. 42, 3855 (1909).

⁵⁾ M. Vèzes, Bl. [3] 21, 172 (1899).

⁶⁾ H. Loiseleur, C. r. 131, 263 (1900).

⁷⁾ N. W. Fischer, Ann. d. Physik 71, 443 (1847).

⁸⁾ H. G. Sönderbaum, Bl. [2] 45, 189 (1886); A. Werner, Z. a. Ch. 12, 50 (1896); 21, 382 (1899); Beilstein, Aufl. IV, Bd. II, 531.

⁹⁾ M. Vèzes, Bl. [3] 19, 875 (1898).

¹⁰⁾ H. G. Sönderbaum, Bl. [2] 45, 188 (1886); Z. a. Ch. 6, 45 (1894); Beilstein, Aufl. IV, 2, 531.

¹¹⁾ F. C. Vogel, J. 1855, 464.

¹²⁾ Th. Graham, A. 29, 8 (1839); F. C. Vogel, J. 1855, 464; C. Rammelsberg, Ann. d. Physik 95, 184 (1855).

¹³⁾ A. Rosenheim и P. Woge, Z. a. Ch. 15, 292 (1897); G. Wyrubow, C. 1902, II, 631.

¹⁴⁾ Shadwell, J. 1881, 681; H. Debray, J. 1855, 360; Senarmont, J. 1857, 295; G. Wyrubow, C. 1902, II, 631.

¹⁵⁾ E. Lenssen и A. Souchay, A. 99, 40 (1856).

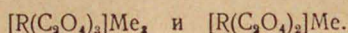
¹⁶⁾ G. A. Kayser, Ann. d. Physik 60, 140 (1843).

¹⁷⁾ A. Souchay и E. Lenssen, A. 103, 317 (1857).

¹⁸⁾ S. Hausmann и J. Löwenthal, A. 89, 106 (1854); C. Rammelsberg, Ann. d. Physik 95, 105 (1855).

¹⁹⁾ M. A. von Reis, B. 14, 174 (1881).

Оксалатосоли трехвалентных элементов отвечают двум главным типам:



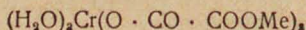
Здесь мы займемся только солями первого типа, так как соединения второго типа, согласно новейшим исследованиям, содержат в составе аниона конституционную воду и потому должны быть причислены к смешанным солям.

Следующая таблица дает перечень солей первого типа:

	Na	K	NH ₄
$[V(C_2O_4)_3]Me_3$	—	$3H_2O$ ¹⁾	$3H_2O$ ¹⁾
$[Cr(C_2O_4)_3]Me_3$	$4\frac{1}{2}H_2O$ ²⁾	$3H_2O$ ³⁾	$3H_2O$ ²⁾
$[Mn(C_2O_4)_3]Me_3$	—	$3H_2O$ ⁴⁾	—
$[Fe(C_2O_4)_3]Me_3$	3 и $5H_2O$ ⁵⁾	$3H_2O$ ⁵⁾	3 и $4H_2O$ ⁵⁾
$[Co(C_2O_4)_3]Me_3$	$5H_2O$ ⁶⁾	$3H_2O$ ⁷⁾	$3H_2O$ ⁸⁾
$[Rh(C_2O_4)_3]Me_3$	$6H_2O$ ⁹⁾	$4\frac{1}{2}H_2O$ ⁹⁾	$4\frac{1}{2}H_2O$ ⁹⁾
$[Ir(C_2O_4)_3]Me_3$	—	$4H_2O$ ¹⁰⁾	—
$[Al(C_2O_4)_3]Me_3$	$4\frac{1}{4}H_2O$ ¹¹⁾	$2\frac{1}{2}$ и $3H_2O$ ¹¹⁾ и ¹²⁾	$2\frac{3}{4}H_2O$ ¹¹⁾
$[Sb(C_2O_4)_3]Me_3$	$4\frac{1}{2}$ и $5H_2O$ ¹³⁾	nH_2O ¹⁴⁾	2 и $1\frac{1}{2}H_2O$ ¹⁵⁾
$[Bi(C_2O_4)_3]Me_3$	—	—	$5H_2O$ ¹⁶⁾

Строение указанных комплексных соединений щавелевой кислоты вполне разъяснено, благодаря исследованиям последнего времени.

Прежде всего исследование солей хромощавелевой кислоты показало, что эти соединения не содержат конституционной воды. Они могут быть совершенно обезвожены без сколько-нибудь серьезного изменения свойств. Поэтому формулы типа



¹⁾ A. Piccini и N. Brizzi, Z. a. Ch. 19, 400 (1899).

²⁾ Beilstein, Aufl. IV, 2, 522.

³⁾ Th. Graham, A. 29, 9 (1839); Beilstein, Aufl. IV, Bd. II, 522.

⁴⁾ A. Souchay и E. Lenssen, A. 105, 254 (1858); F. Kehrman, B. 20, 1595 (1887).

⁵⁾ J. Eder и E. Valenta, M. 1, 763 (1880); Beilstein, Aufl. IV, 2, 526—527.

⁶⁾ Copaux, C. r. 134, 1214 (1902).

⁷⁾ S. P. L. Sørensen, Z. a. Ch. 11, 2 (1896).

⁸⁾ H. Marshall, Soc. 59, 769 (1891).

⁹⁾ E. Leidié, A. ch. [6] 17, 309 (1889).

¹⁰⁾ C. Gialdini, G. 38, II, 492 (1908).

¹¹⁾ A. Rosenheim и L. Cohn, Z. a. Ch. 11, 182 (1896).

¹²⁾ F. Kehrman и N. Pickersgill, Z. a. Ch. 4, 143 (1893).

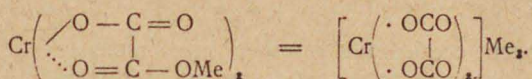
¹³⁾ N. Svenssen, B. 3, 314 (1870); A. Rosenheim, Z. a. Ch. 20, 296 (1899).

¹⁴⁾ N. Svenssen, B. 3, 314 (1870); A. Souchay и E. Lenssen, A. 105, 251 (1858); R. Wagner, B. 22, R, 288 (1889); A. Rosenheim, Z. a. Ch. 20, 290 (1899).

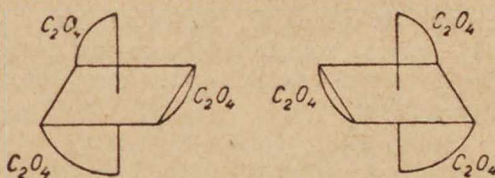
¹⁵⁾ A. Souchay и E. Lenssen, A. 105, 251 (1858); A. Rosenheim, Z. a. Ch. 20, 290 (1899).

¹⁶⁾ A. Rosenheim, Z. a. Ch. 20, 308 (1899).

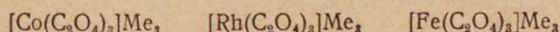
не выдерживают критики. Так как координационное число хрома равно шести, соли хромошавелевой кислоты должны иметь следующее строение:



Согласно этой формуле соли хромошавелевой кислоты принадлежат к классу внутренних комплексных солей, о которых речь будет позже. Если рассмотреть комплексный радикал $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ с точки зрения октаэдрической модели, то сразу же становится ясно, что должны существовать две зеркально-изомерных модификации, которые относятся друг к другу как правая и левая рука:

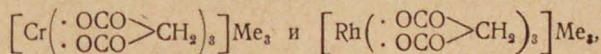


Действительно удалось в полном соответствии с теорией расщепить триоксалатохроматы¹⁾ на оптические антиподы. То обстоятельство, что и остальные триоксалатометаллические соли также содержат октаэдрически построенные комплексные радикалы $[\text{R}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, явствует из того факта, что и триоксалатокобальтиаты²⁾, триоксалатородиаты³⁾ и триоксалатоферриаты⁴⁾

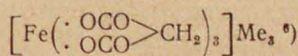


смогли быть активированы.

К этим соединениям щавелевой кислоты тесно примыкают трималонатохроматы⁵⁾ и трималонатородиаты⁵⁾



которые, согласно новейшим исследованиям, также могут быть расщеплены. Соответствующую железную соль



расщепить еще не удалось; все же нет никаких оснований придавать ей строение, отличное от других двойных малонатов.

Двойные ацетаты и ацетатосоли. То обстоятельство, что и одноосновные жирные кислоты или одновалентные кислотные радикалы $(\text{R} \cdot \text{COO})$ способны образовывать комплексы, следует прежде всего из

¹⁾ A. Werner, B. 45, 3061 (1912).

²⁾ A. Werner, B. 47, 1954 (1914).

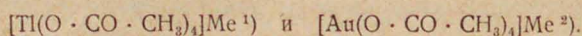
³⁾ F. M. Jaeger, C. 1918, I, 165; A. Werner, B. 47, 1954 (1914).

⁴⁾ W. Thomas, C. 1921, III, 1229.

⁵⁾ J. J. Woldendorp, C. 1920, I, 199.

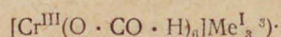
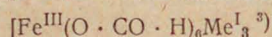
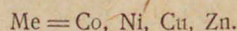
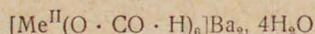
⁶⁾ H. Scholz, M. 29, 443 (1908).

факта существования характерных двойных ацетатов. Известны, например:

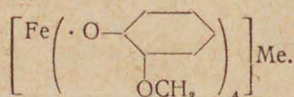


Из этих солей особенный интерес представляют ацетатоауриаты. Они образуются из ауриатов при действии на них уксусной кислоты и отличаются большой устойчивостью.

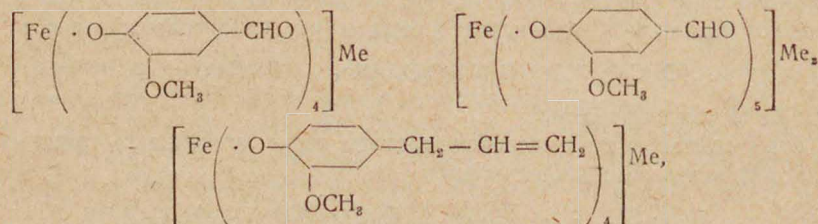
Также и двойные формиаты были за последнее время получены различными путями. В качестве примеров следует упомянуть:



Фенолатосоли. Из работ Р. Вейнланда и его учеников⁴⁾ мы знаем, что фенолы в смысле комплексообразования аналогичны карбоновым кислотам. Комплексной солью одногидроксильного фенола является, например, гваяколовое соединение

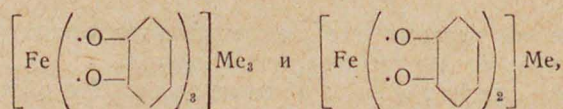


Соли тетраванилинферрикислоты, пентаванилинферрикислоты и тетраэугенолферрикислоты:



также производятся от одногидроксильных фенолов.

Из двухгидроксильных фенолов наилучшим комплексообразователем является бренцкатехин, что обуславливается ортоположением групп OH; его можно совершенно приравнять к щавелевой кислоте. Особенный интерес представляют *железные* соединения:



из которых первое обуславливает известную цветную реакцию бренцкатехина с хлорным железом и содой. Другие соединения бренцкатехина произ-

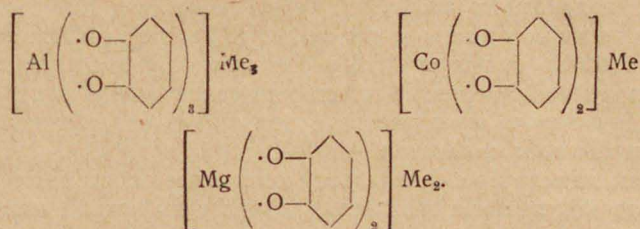
¹⁾ R. J. Meyer и E. Goldschmidt, B. 36, 238 (1903).

²⁾ F. Weigand, Z. Ang. 19, 139 (1906).

³⁾ R. F. Weinland и H. Reihlen, B. 46, 3144 (1913).

⁴⁾ B. 45, 1113 (1912); 46, 874 (1913); 47, 737, 977, 2753 (1914); Ar. 252, 600; C. 1915, I, 134; Z. a. Ch. 102, 223 (1918).

водятся от алюминия, магния и кобальта



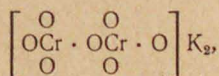
Об остальных интересных сообщениях Вейнланда и его школы относительно комплексных солей с фенолами здесь приходится только упомянуть. В указанных работах мы находим также подробные рассуждения относительно роли воды, часто содержащейся в соединениях этого рода и о распределении молекул воды между положительным и отрицательным ионами.

В последнее время Г. Рейлен¹⁾ пытается формулировать многочисленные полученные до сих пор комплексные соли бренцкатехина, исходя из предпосылки, что бренцкатехин координативно одновалентен, и что, следовательно, в построении комплексных соединений участвует только одна гидроксильная группа или один кислородный атом.

ж) Многоядерные кислородные кислоты и их соли

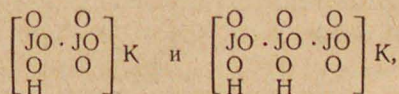
Изополикислоты и их соли. Некоторые „отрицательные“ молекулы окисей могут и в полимерной форме участвовать в построении соединений высшего порядка путем присоединения „положительных“ окисей металлов. Так образуются комплексные соединения, для которых А. Розенгейм ввел наименование изополикислот или соответственно солей изополикислот.

Характерным примером солей изополикислот является бихромат калия:



к которому, как известно, примыкают три- и тетрахроматы. Резко выраженной способностью к образованию изополикислот отличаются элементы кремний, молибден, вольфрам, ванадий, ниобий и тантал.

Следует ли принимать аналогичные формулы строения вроде, например,



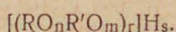
также для кислых солей одноосновных кислородных кислот типа $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ или $\text{KJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$, подлежит большому сомнению. Возможно

¹⁾ Н. Рейлен, Z. a. Ch. 123, 173 (1922).

что в указанных солях связь компонентов осуществляется при посредстве атома металла (или водородного атома).

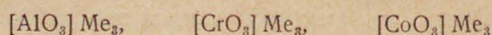
Гетерополиокислоты и их соли ¹⁾. Гетерополиокислоты и их соли представляют собою большую группу соединений, увеличивающуюся с каждым днем и очень интересную с теоретической точки зрения, так как, несомненно, выяснение их строения будет сильно способствовать разгадке строения комплексных силикатов.

Мы можем дать гетерополиокислотам следующее определение: гетерополиокислоты — это комплексные соединения, комплексный анион которых состоит из аниона кислородной кислоты (оксосоли) и из нескольких молекул кислотообразующих окислов в соответствии с общей формулой:

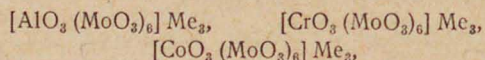


В случае идентичности R и R' (также и в смысле их валентности), гетерополиокислоты переходят в изополиокислоты.

Интересные соли гетерополиокислот производятся от алюминатов, хроматов и кобальтиатов



путем присоединения ими по 6 молекул трехокси молибдена. Их формулы мы напомним следующим образом, избегая, по возможности, гипотез:



Известны следующие соли этого рода:

	Na	K	NH ₄
$[AlO_3 (MoO_3)_6] Me_3$	11H ₂ O ³⁾	10H ₂ O ²⁾	10 ^{1/2} H ₂ O ²⁾
$[CrO_3 (MoO_3)_6] Me_3$	10 ^{1/2} H ₂ O ⁴⁾	10H ₂ O ⁴⁾	10H ₂ O ⁴⁾
$[CoO_3 (MoO_3)_6] Me_3$	—	7 ^{1/2} H ₂ O ⁵⁾	—

Каким образом в этих соединениях связаны между собой молекулы MoO₃ и кислотные остатки RO₃, мы еще с достоверностью сказать не можем. Возможно, что шесть молекул MoO₃ расположены вокруг радикалов (RO₃) в форме октаэдра; но не исключается возможность, что каждый комплекс Mo₂O₆ присоединен к каждому кислородному атому радикала RO₃.

¹⁾ Новейшие экспериментальные данные смотри прежде всего у A. Rosenheim'a и его сотрудников: Z. a. Ch. **91**, 75 (1915); **93**, 273 (1915); **96**, 139 (1916); **98**, 223 (1916); **100**, 304 (1917); **101**, 215, 235 (1917) и у W. Prandtl, Z. a. Ch. **92**, 198 (1915); **93**, 45 (1915). См. также L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2868 (1929).

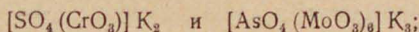
²⁾ H. Struve, A. **92**, 267 (1854).

³⁾ J. G. Gentile, J. pr. **81**, 414 (1860).

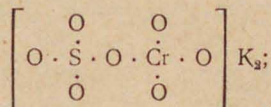
⁴⁾ H. Struve, J. pr. **61**, 457 (1854).

⁵⁾ C. Friedheim и F. Keller, B. **39**, 4301 (1906).

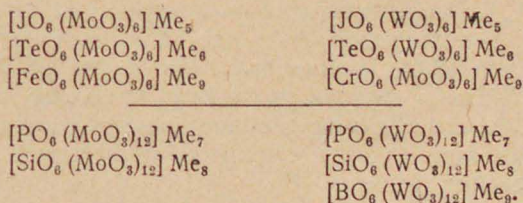
Совершенно аналогичные соединения производятся от солей типа $[\text{RO}_4]\text{Me}_n$. Здесь следует упомянуть соединения:



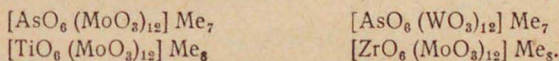
формулу строения первой из этих солей мы напомним следующим образом:



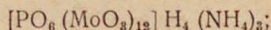
к случаю второй соли относятся вышеприведенные замечания. Пожалуй, важнейшие из солей гетерополиоксидов содержат в качестве основного ядра оксосоли $[\text{RO}_6]\text{Me}_n$, к кислотному радикалу которой могут присоединяться максимально 6 или в иных случаях 12 молекул трехокси молибдена или вольфрама. Большой заслугой А. Миолати¹⁾ является то, что он путем определения основности лежащих в основе этих солей гетерополиоксидов установил с достоверностью принципы строения этого класса тел. Полученные Миолати результаты были значительно расширены преимущественно А. Розенгеймом²⁾ (получение гуанидиновых солей и т. д.). Согласно Розенгейму можно считать с достоверностью установленными следующие предельные типы гетерополиоксидных солей, обладающих общей формулой $(\text{RO}_6(\text{R}'\text{O}_3)_m)\text{Me}_n$:



К ним Вернер присоединяет еще следующие соединения, аналогия которых с предыдущими настолько велика, что они им соответствуют также в отношении строения и основности.

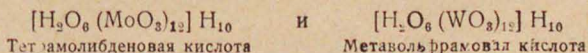


К этим соединениям относится также столь важный в аналитическом отношении фосфорномолибденовокислый аммоний, которому соответствует формула:



из этой формулы видно, что он представляет собою кислую соль.

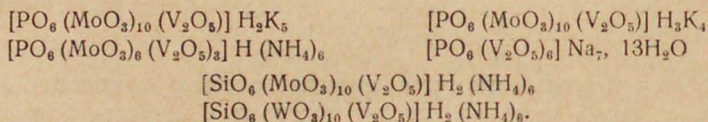
Метавольфрамовая и тетрамолибденовая кислоты также примыкают к этой группе соединений (Розенгейм):



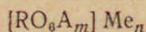
¹⁾ А. Miolati, J. pr. [2] 77, 439 (1908).

²⁾ А. Rosenheim, Z. a. Ch. 69, 247, 261 и т. д. (1910).

Кроме трехокисей молибдена и вольфрама в комплексный радикал гетерополиокислот может входить также, например, пятиокись ванадия, при чем одна молекула V_2O_5 эквивалентна двум молекулам MoO_3 или WO_3 , подобно тому как у металлоаммиачных солей одна молекула этилендиамина всегда соответствует двум молекулам аммиака. В работах Фридгейма и его учеников¹⁾ описаны следующие соединения, которые наилучшим образом поясняют сказанное:



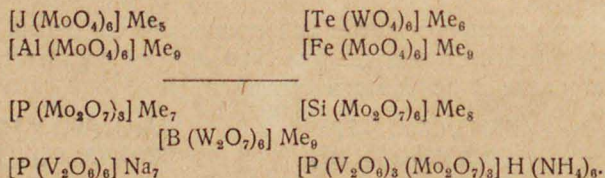
Если принять во внимание, что кроме этих предельных типов существуют еще многочисленные соединения с меньшим количеством присоединенных молекул кислотных ангидридов, то становится понятным большое разнообразие гетерополиокислых солей общей формулы



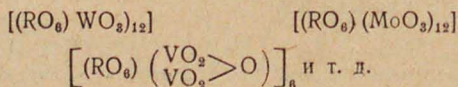
(A — ангидрид кислоты).

Насчет внутреннего строения комплексных радикалов этих соединений существуют различные воззрения.

Большинство принимает (Миолати, Розенгейм), что в комплексных радикалах $[RO_6A_m]$ расположенные при центральном атоме кислородные атомы образуют с молекулами MoO_3 или WO_3 , или же с их димерными формами Mo_2O_6 или W_2O_6 , комплексные атомные группы MoO_4 (WO_4) либо же Mo_2O_7 (W_2O_7); таким образом получается, что каждая молекула MoO_3 , WO_3 , Mo_2O_6 , W_2O_6 присоединена к одному кислородному атому радикала RO_6 . Мы приведем здесь некоторые примеры соответствующих такому представлению структурных формул:



Согласно П. Пфейфферу²⁾ центральные атомы в этих гетерополиокислых солях являются координативно-шестивалентными. Так образуются вторичные координационные центры (RO_6) , которые со своей стороны, будучи координативно-двенадцативалентными, группируют вокруг себя до 12 молекул WO_3 или MoO_3 (либо 6 молекул V_2O_5), и таким образом возникают комплексные радикалы:



¹⁾ См. бернские диссертации из лаборатории Фридгейма.

²⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 105, 26 (1918).

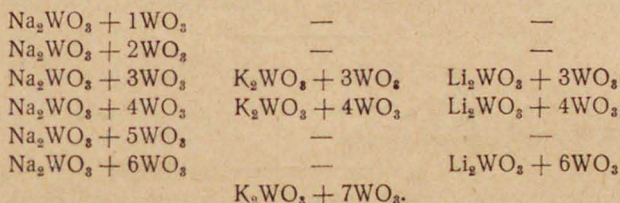


ОПЕЧАТКИ

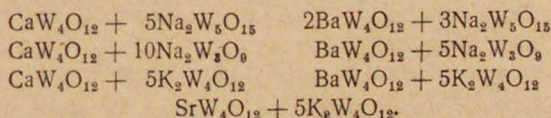
<i>*Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
132	1 снизу	$\left[(\text{RO}_6) \left(\begin{array}{c} \text{VO}_2 \\ \text{VO}_2 \end{array} \right) \right]_6$	$\left[(\text{RO}_6) \left(\begin{array}{c} \text{VO}_2 \\ \text{VO}_2 \end{array} \right) \right]_6$
132	2	$[(\text{RO}_6) \text{WO}_3]_{12}$	$[(\text{RO}_6) (\text{WO}_3)_{12}]$

Этим воззрением просто объясняется тот факт, что соли кремневольфрамовой и борновольфрамовой кислот, но никак не соли фосфорно-12-вольфрамовой кислоты, существуют в двух стереоизомерных формах ¹⁾. (См. главу о cis-trans изомерии).

К гетерополикислотам следует во всяком случае отнести также соединения, носящие название „вольфрамовых бронз“, отличающиеся своей прекрасной окраской. „Вольфрамовые бронзы“ могут рассматриваться как продукты присоединения WO_3 к Me_2WO_3 , что явствует из следующего сопоставления ²⁾:



Из „смешанных“ заключающих щелочные и щелочноземельные металлы вольфрамовых бронз Е. Энгельсом ³⁾ были описаны следующие:



Строение этих соединений до сих пор еще не подвергалось исследованию.

46. Серные и селеновые соединения

Простыми сульфидами, селенидами и теллуридами элементов, из которых многие встречаются в природе в форме прекрасных кристаллов, мы здесь подробно заниматься не станем; они главным образом представляют интерес с точки зрения минералогии.

а) Сульфосоли и селеносоли

Образование двойных сульфидов из простых сульфидов, а также двойных селенидов из простых селенидов совершенно соответствует образованию двойных окисей из простых окисей; ничего удивительного в этом нет, если принять во внимание аналогию свойств кислорода, серы и селена. Двойных теллуридов до сих пор как будто не приходилось наблюдать, хотя весьма вероятно, что они должны существовать.

Лучше всего исследованы двойные сульфиды и двойные селениды, имеющие характер солей, которые обозначаются как сульфо- и селеносоли.

¹⁾ Относительно указанной изомерии см., например, А. Rosenheim и J. Jaenicke, Z. a. Ch. **101**, 235 (1918).

²⁾ Brunner, Beitrag zur Kenntnis der Wolframbronzen, Dissertation, Zürich 1903.

³⁾ E. Engels, Z. a. Ch. **37**, 125 (1903).

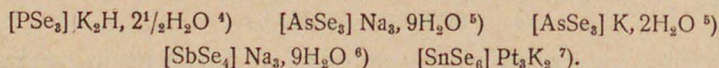
Наиболее устойчивые сульфосоли мы встречаем у фосфора, мышьяка и сурьмы, сверх того еще у германия и олова, которые в периодической системе расположены по соседству с мышьяком и сурьмой.

Далее, некоторые элементы группы железа и платины, а также хром, молибден и вольфрам выделяются своей способностью к образованию сульфосолей. Примером может служить следующая сводка:

$[PS_4] Na_3 \cdot 8H_2O$	$[PS_4] K_3^1)$	$[AsS_3] Me_3^2)$	$[As_2S_4] Me_2$
$[AsS_4] Me_3$	$[SbS_4] Me_3$	$[GeS_6] Ag_3$	$[SnS_3] Me_2$
$[SnS_4] Me_4$	$[SnS_6] Pt_4$	$[SnS_6] Pt_3Na_2$	$[SnS_6] Pt_3K_2$
<hr/>			
$[TiS_2] K$	$[HgS_2] K_2 \cdot 5H_2O$	$[AuS] Na, 4H_2O$	$[PdS_3] Na_2$
$[Pd_3S_4] K_2$	$[Pd_3S_4] Ag_3^3)$	$[PtS_2] K_2$	$[PtS_6] Pt_4$
$[PtS_6] Pt_3Na_2$	$[PtS_6] Pt_2Na_4$	$[PtS_6] Pt_2K_2$	
<hr/>			
$[FeS_4] Cu_3Na_2$	$[FeS_4] Cu_3K_2$	$[Fe_3S_4] K_2$	$[Cr_2S_4] Na_2$
$[MoS_4] Na_2$	$[MoS_4] K_2$	$[WS_4] Na_2$	$[WS_4] K_2$

Сульфосоли, как известно, играют очень большую роль в аналитической и минеральной химии, однако, за недостатком места, мы не можем рассмотреть их подробнее.

Селеносоли известны лишь в небольшом количестве, например:

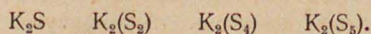


Из обзора указанных солей видно, что число атомов серы в сульфосолях часто совпадает с числом кислородных атомов в соответствующих окосолях.

У сульфосолей гораздо чаще, чем у солей кислородных кислот, встречается шестерной тип состава. Это обстоятельство, по крайней мере отчасти, может быть объяснено способом приготовления сульфосолей (сплавление „отрицательного“ сульфида с избытком щелочного сульфида).

6) Полисульфиды

В сульфидах элементов отдельные двухвалентные атомы серы S^{II} часто могут замещаться также двухвалентными серными комплексами $(S_n)^{II}$. Так мы приходим к полисульфидам, в которых n может принимать значения целых чисел от 2 до 6. Только существование трисульфидов еще не доказано с достоверностью. Известен, например, ряд сульфидов калия:



¹⁾ E. Glatzel, Z. a. Ch. **4**, 190 (1893).

²⁾ См. напр., H. Sommerlad, Z. a. Ch. **15**, 178 (1897).

³⁾ R. Schneider, Ann. d. Physik **148**, 625 (1873).

⁴⁾ A. Cleverly W. Muthmann, Z. a. Ch. **13**, 196 (1897).

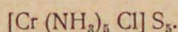
⁵⁾ Те же, Z. a. Ch. **10**, 137 (1895).

⁶⁾ G. Hofacker, A. **107**, 6 (1858).

⁷⁾ R. Schneider, J. pr. [2] **44**, 507 (1891).

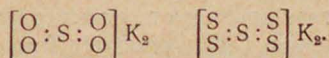
Небезызвестная железная руда пирит FeS_2 также принадлежит, подобно родственному ей соединению CoS_2 , к полисульфидам. Как видно из диаграммы Лауэ кристалла пирита, оба атома серы молекулы пирита образуют комплекс $(\text{S}_2)^{II}$, так что железо в этом соединении имеет валентность, равную двум, а не четырем¹⁾, как часто принимают.

Из пентасульфидных соединений Г. Ш и ф ф²⁾ получил цинковые и кадмиевые соединения ZnS_5 и CdS_5 , К. А. Гофман³⁾ — таллиевую соль $\text{Tl}_2^I \text{S}_5$, Ф. Бодру⁴⁾ — медное соединение $\text{Cu}_2^I \text{S}_5$ и В. Бильц⁵⁾ — соли рубидия и цезия. С. М. Иергенсеном⁶⁾ уже прежде были получены некоторые очень характерные пентасульфиды металлоаммиачных оснований. Он описывает, например, хлоропентаминхром-пентасульфид.



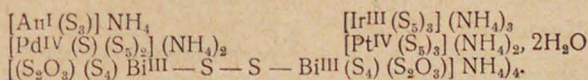
Из гексасульфидов следует упомянуть гексасульфид меди $\text{Cu}_2^I \text{S}_6$ А. Рёзинга⁷⁾; гексасульфиды стрихнина и бензиламина $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{S}_6$ и $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{S}_6$ тоже принадлежат к этому ряду⁸⁾.

Вопрос о строении полисульфидов дискутировался уже неоднократно. Наиболее правдоподобным представляется высказанное впервые Е. Дрексем⁹⁾ мнение, что полисульфиды должны быть уподобляемы солям кислородных кислот серы, так что, например, пентасульфиды соответствуют сульфатам:



Легкое выделение серы из полисульфидов водорода никоим образом не противоречит этому взгляду, так как известно, что и тиосерная кислота с большой легкостью отщепляет серу.

Следует еще отметить, что полисульфиды могут принимать участие в образовании сульфосолей, в результате чего возникают весьма своеобразные богатые серой соединения. К ним принадлежат следующие, полученные К. А. Гофманом¹⁰⁾ соли:



Довольно интересные комплексные тетрасульфиды производятся от одновалентной меди. Они соответствуют общей формуле CuS_4Me^I и обладают свойствами солей комплексной кислоты $[\text{CuS}_4]\text{H}$. Аммонийная соль была исследована К. А. Гофманом¹⁰⁾; Г. Бильц¹¹⁾ получил калневую, рубидиевую и цезиевую соли этого ряда.

¹⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 97, 173 (1916).

²⁾ H. Schiff, A. 115, 68 (1860).

³⁾ K. A. Hofmann и F. Höchtlen, B. 36, 3092 (1903).

⁴⁾ F. Bodroux, C. r. 130, 1397 (1900).

⁵⁾ W. Biltz и E. Wilke-Dörfurt, B. 38, 123 (1905).

⁶⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] 20, 136 (1879).

⁷⁾ A. Rösing, Z. a. Ch. 25, 407 (1900).

⁸⁾ G. Bruni и A. Borga, C. 1908, I, 595.

⁹⁾ E. Drechsel, J. pr. [2] 4, 20 (1871).

¹⁰⁾ K. A. Hofmann, и F. Höchtlen; B. 36, 3090 (1903); 37, 245 (1904).

¹¹⁾ H. Biltz и P. Herms, B. 40, 974 (1907).

5. Нитриды, фосфиды и т. п. соединения первого и высшего порядка

Если бы все нитриды могли быть отнесены к определенным водородистым соединениям азота (что, однако, совершенно не доказано), то должны были бы существовать три группы нитридов: производные аммиака, гидразина и азотистоводородной кислоты. Производные аммиака являются нитридами в узком смысле слова, производные азотистоводородной кислоты называются азидами; производных же гидразина еще не имеется.

Собственно нитриды подразделяются еще далее: на нитриды, которые вступают в реакцию с водой с образованием аммиака (примерами являются AlN ; Mg_3N_2), на нитриды, не поддающиеся действию воды (пример: VN) и на взрывчатые нитриды, к которым принадлежат гремучее золото, гремучая платина, а также соединения азота с серой.

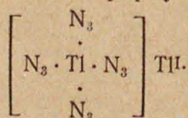
Особенно хорошо охарактеризованы азиды; многие из них отличаются своей взрывчатостью.

Относительно фосфидов, арсенидов и антимонидов мы ограничимся указанием на то, что они, уже по своему составу, лишь в редких случаях совпадающему с правилами валентности, представляют значительный теоретический интерес. Тот факт, что арсениды и антимониды по составу и кристаллической форме часто соответствуют сульфидам, дает возможность вывести заключение, что элементы сера, мышьяк и сурьма в своих соединениях с металлами часто проявляют одинаковую валентность. Так как соответствующие соединения серы являются производными сероводорода, т. е. содержат двухвалентную серу, то нам приходится предположить, что мышьяк и сурьма по отношению к металлам также могут вести себя как двухвалентные элементы. Мы приводим здесь некоторые характерные примеры изоморфных или состоящих в кристаллографическом родстве сульфидов, арсенидов и антимонидов:

Cu_2S	Медный блеск	} (ромбическая система),
$(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{S}$	Серебряно-медный блеск	
Ag_3Sb	Антимонид серебра	
NiS	Миллерит	} (гексагональная система),
NiAs	Красная никкелевая руда	
NiSb	Антимонид никкеля	
FeS_2	Серный колчедан	} (правильная система),
CoAs_2	Шпейсовый кобальт	
NiAs_2	Хлоантит	
FeS_2	Марказит	} (ромбическая система).
CoAs_2	Сафлорит	
NiAs_2	Бел. никкел. руда	

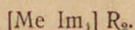
а) Двойные нитриды и нитридосоли

Характерные двойные нитриды, которые могли бы быть приравнены к двуокисям, двойным хлоридам и т. п., известны лишь в небольшом числе. Здесь следует упомянуть соединение азидатрихвалентного таллия с азидом одновалентного таллия, обладающее формулой ¹⁾:

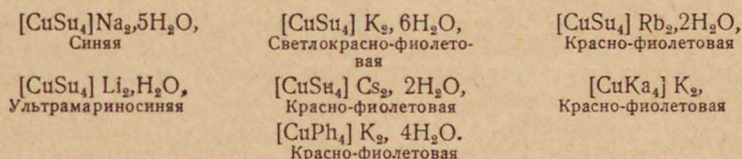


¹⁾ M. Dennis, M. Doan и A. C. Gill, Am. Soc. 18, 970 (1896); C. 1897, I, 16.

Очень интересные комплексные соли, весьма близко стоящие к нитридо-солям, производятся от имидов кислот. Л. Чугаев¹⁾ показал на примере сукцинимидов меди и никкеля, а Г. Лей²⁾ на примере фталимида меди и соответствующего медного соединения имида камфарной кислоты, что такие соли тяжелых металлов обладают способностью соединяться с двумя молекулами соответствующих щелочных солей в комплексные соли следующей общей формулы:



Они дают описание следующих комплексных солей этого типа (Su — остаток сукцинимида, Ka — остаток имида камфарной кислоты и Ph — остаток фталимида):



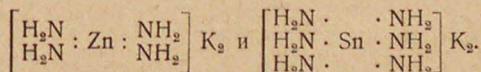
Как Л. Чугаев, так и Г. Лей отмечают, что и щелочнобиуретовые соли меди, обуславливающие биуретовую реакцию, также принадлежат к этой группе соединений.

Далее следует указать на то, что и двойные цианиды, циановые остатки которых связаны с центральным атомом при посредстве азота, должны считаться двойными нитридами. Однако, данные К. А. Гофмана³⁾ по исследованию свойств нитридов и карбиламинов, повидимому, указывают на то, что у большинства двойных цианидов циановые остатки связаны с металлическим атомом при посредстве углерода.

Комплексные нитросоединения также должны причисляться к нитридо-солям.

6) Амидосоли

Полученные недавно Е. Ц. Франклином и Ф. Ф. Фитцджеральдом⁴⁾ амидосоли занимают по отношению к нитридосолям такое же положение, как гидроксосоли в отношении оксосолей. В настоящее время нам известны два соединения этой группы — тетраамидоцинкат и гексамидостаннат калия:



Состав этого последнего соединения особенно хорошо выявляет полную аналогию между гидроксо- и амидосолями:



¹⁾ L. Tschugaeff, B. 40, 1973 (1907).

²⁾ H. Ley и F. Werner, B. 40, 706 (1907).

³⁾ K. A. Hofmann и G. Bugge, B. 40, 1772 (1907).

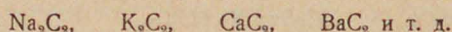
⁴⁾ E. C. Franklin и F. F. Fitzgerald, C. 1907, II, 521; 1908, I, 613; Am. Soc. 29, 657, 1274, 1693 (1907).

При нагревании амидосоли превращаются в имидо- и нитридосоли, которые, однако, до настоящего времени весьма мало исследованы.

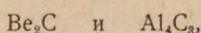
6. Карбиды и двойные карбиды

Карбиды, как известно, разделяются на две группы. Нам известны карбиды, которые разлагаются водою с образованием углеводородов, а также и такие карбиды, которые устойчивы по отношению к воде и в большинстве случаев очень тверды.

Поддающиеся разложению водою карбиды являются преимущественно производными ацетилена; сюда принадлежат, например, карбиды щелочных и щелочноземельных металлов:

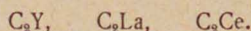


Некоторые из них, как, например, карбиды бериллия и алюминия



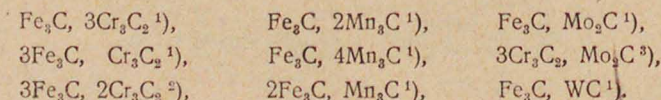
производятся не от ацетилена, а от метана.

Весьма замечателен состав карбидов редкоземельных металлов:



Карбиды эти при разложении водою дают газовую смесь, содержащую около 70% ацетилена. Если бы при ближайшем исследовании оказалось, что они изоморфны с карбидами щелочноземельных металлов, имеющими аналогичный с ними состав и гладко переходящими при разложении водою в ацетилен и гидроокись металлов $\text{Me}(\text{OH})_2$, то пришлось бы принять, что редкоземельные металлы, валентность которых обычно равно трем, в карбидах оказываются двухвалентными.

К устойчивым по отношению к воде карбидам, кроме взрывчатых соединений Ag_2C_2 и Au_2C_2 , прежде всего относятся имеющие большое техническое значение карбиды железа, хрома, марганца и т. д. Они в большинстве случаев имеют столь аномальный состав, что обычные правила валентности здесь совершенно неприменимы. Указанные карбиды замечательны еще тем, что отличаются способностью к образованию двойных карбидов, которые, однако, пока известны в небольшом числе и еще мало исследованы:



Двойные цианиды, у которых циановый остаток связан с центральным атомом при посредстве углерода, принадлежат также к группе двойных карбидов. Однако, эти соединения, благодаря их аналогии с двойными галогенидами, были рассмотрены уже раньше.

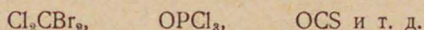
¹⁾ Ad. Carnot и Goutal, C. r. 128, 207 (1899).

²⁾ P. Williams, там же 127, 483 (1898).

³⁾ H. Moissan и A. Kouznetzow, там же 137, 292 (1903).

Гетерогенные типы (смешанные типы)

До сих пор нами были рассмотрены только такие соединения, у которых центральный атом комплексного радикала связан с однородными атомами или атомными группами. Однако, уже среди соединений первого порядка имеются многочисленные вещества, у которых с центральным атомом связаны разнородные атомы, например, атомы хлора и брома, галогена и кислорода и т. п.

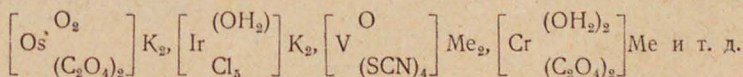


Среди соединений высшего порядка гетерогенные типы еще более резко выступают на передний план, результатом чего является большое количество и разнообразие такого рода соединений.

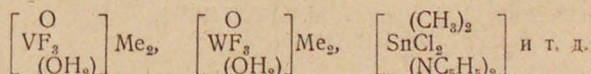
Мы обозначаем все эти соединения, исходя из их гетерогенного состава, как гетерогенные или смешанные типы, соединения же, имеющие характер солей — в частности как смешанные соли.

У комплексных солей кислородных кислот имеются почти что неограниченные возможности для образования смешанных солей, так что количество подобных соединений практически необозримо. Самые разнообразные кислородсодержащие радикалы, как NO_3 , NO_2 , SO_4 , CO_3 , CrO_4 и т. д., затем кислород и перекисный кислород, вода, гидроксильная группа и мн. др. могут играть роль компонентов гетерогенных комплексных радикалов; к этому еще присоединяется то обстоятельство, что отдельные координационные места могут заниматься также галогеном, цианом, роданом, серой, аммиаком и т. п. Первым делом мы попытаемся установить основные черты будущей систематики этих почти бесчисленных соединений. По мере того, как будет прогрессировать знание их состава и строения, станет возможным дальнейшее развитие этой систематики. В основу систематики может, например, быть положено число разнородных компонентов, принимающих участие в построении комплексного радикала. Тогда явится возможность подразделить гетерогенные соединения, исходя из состава комплексных радикалов, на следующие группы:

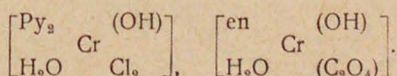
1. Соединения с *двумя* разнородными компонентами, например:



2. Соединения с *тремя* разнородными компонентами, например:



3. Соединения с *четырьмя* разнородными компонентами, например:



4. Соединения с *пятью* разнородными компонентами.

Примеры этого рода пока не удалось подыскать, хотя не исключена возможность того, что немногие представители таких соединений уже известны.

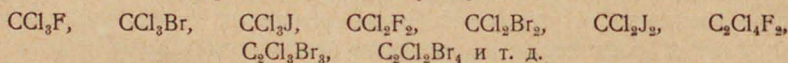
5. Соединения с *шестью* разнородными компонентами. Такие соединения пока еще, как кажется, не получены.

Так как число соединений, относящихся ко второй и третьей группам, еще весьма невелико, то при нынешнем запасе наших сведений целесообразнее классифицировать гетерогенные соединения согласно природе компонентов комплексных радикалов и в каждой отдельной главе особо указывать на соединения второй и третьей группы.

В последующем изложении будут по порядку рассмотрены важнейшие группы гетерогенных продуктов присоединения. Следует заметить, что в тех случаях, когда еще не имеется возможности высказаться определенно относительно функции воды, существует некоторая неуверенность насчет положения соединений в избранной нами системе.

7. Гетерогенные галогеносоединения

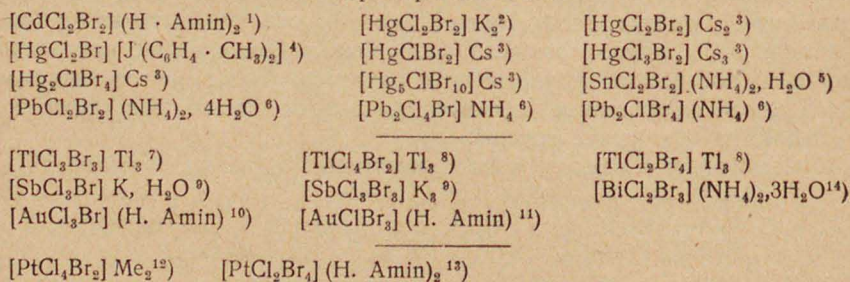
Только немногие элементы дают гетерогенные галогениды первого порядка. Приведем здесь некоторые соединения углерода:



Ничего принципиально нового эти соединения собою не представляют; поэтому можно обойтись без более подробного их рассмотрения.

Путем сочетания разнородных галогенидов в соединения высшего порядка получаются галогеносоли, кислотные радикалы которых содержат различные галогены, так что мы имеем дело со смешанными солями. Следующее сопоставление дает возможность ознакомиться с соединениями этого рода:

Хлоробромосоли



¹⁾ Amin=папаверин; R. Jahoda, M. 7, 506 (1886).

²⁾ Th. Harth, Z. a. Ch. 14, 343 (1897).

³⁾ H. L. Wells, Z. a. Ch. 2, 416 (1892).

⁴⁾ John Mc. Crae, B. 28, 98 (1895).

⁵⁾ B. Raymann и K. Preis, A. 223, 323 (1884).

⁶⁾ H. Fonzes-Diacon, Bl. [3] 17, 346 (1897).

⁷⁾ A. S. Cushman, Am. 24, 222 (1900).

⁸⁾ R. J. Meyer, Z. a. Ch. 24, 355 (1900).

⁹⁾ R. W. Atkinson, Soc. 43, 289 (1883).

¹⁰⁾ Amin=атропин и т. д. H. A. D. Jowett, Soc. 71, 679 (1897).

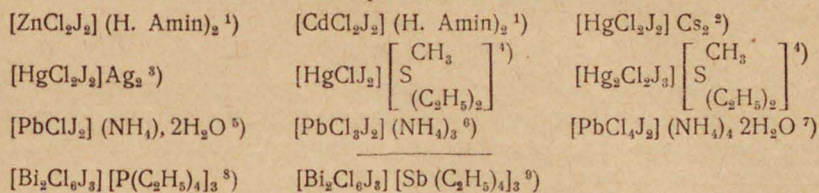
¹¹⁾ Amin=аминоциклогексан; W. Markownikoff, C. 1898, II, 578.

¹²⁾ C. Hermann, B. 22, 3076 (1889).

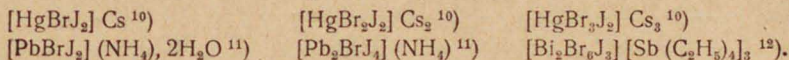
¹³⁾ Amin= $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$; W. Markownikoff, l. c.

¹⁴⁾ P. Muir, Soc. 29, 148 (1876).

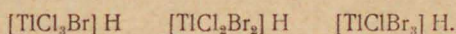
Хлороиодосоли



Бромоиодосоли



Известны также смешанные типы свободных галогенокислот ¹³⁾:

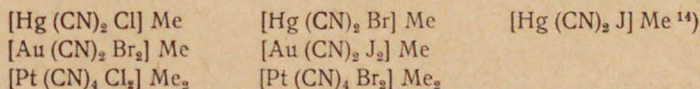


8. Смешанные соли, составленные из галогенидов, цианидов и роданидов

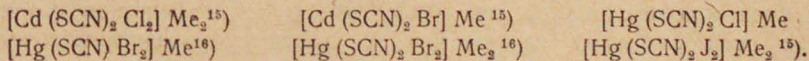
Если разнородные галогениды могут соединяться между собою, образуя гетерогенные галогеносоли, то подобное же явление характерно и для комбинаций галогенидов с цианидами, галогенидов с роданидами, а также цианидов с роданидами.

Во всех этих случаях возникают типичные гетерогенные комплексные соли (смешанные соли). Могут быть приведены следующие примеры таких соединений:

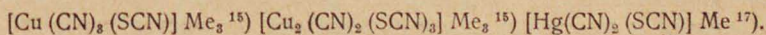
Цианогалогеносоли



Роданатогалогеносоли



Цианороданатосоли



¹⁾ Amin=папаверин; R. Jahoda, M. 7, 115 (1886).

²⁾ H. L. Wells, Z. a. Ch. 2, 418 (1892); S. L. Penfield, Z. a. Ch. 2, 423 (1892).

³⁾ Carey Lea, Sil. Journ. [3] 7, 34 (1874).

⁴⁾ G. Patein, Bl. [3] 2, 164 (1889).

⁵⁾ H. Fonzes-Diacon, Bl. [3] 17, 346 (1897).

⁶⁾ C. Völkel и Behrens, Ann. d. Physik 62, 252 (1844).

⁷⁾ M. Poggiale, C. r. 20, 1180 (1845).

⁸⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] 3, 345 (1871).

⁹⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] 3, 344 (1871).

¹⁰⁾ H. L. Wells, Z. a. Ch. 2, 418 (1892).

¹¹⁾ H. Fonzes-Diacon, Bl. [3] 17, 346 (1897).

¹²⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] 3, 343 (1871).

¹³⁾ V. Thomas, C. r. 134, 545 (1902); C. 1902, I, 847.

¹⁴⁾ C. H. Mathewson и H. L. Wells, Am. 30, 432 (1903); C. 1904, I, 263.

¹⁵⁾ H. Grossmann, Z. a. Ch. 37, 407 и след. (1903).

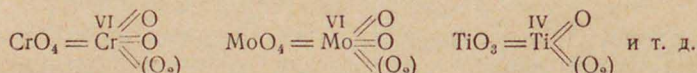
¹⁶⁾ H. Grossmann, B. 35, 2945 (1902).

¹⁷⁾ H. Grossmann. B. 37, 1258 (1904).

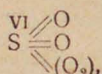
9. Гетерогенные кислородные соединения

а) Оксопероксосоединения

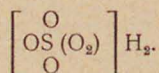
Нам известны кислородные соединения первого порядка, кислородные атомы которых связаны самым разнообразным образом. К ним относятся, например, некоторые так называемые „перекиси“, являющиеся на самом деле комбинациями окиси и перекиси:



Эти соединения, однако, до настоящего времени вряд ли были выделены в чистом виде. Основное их значение заключается в том, что они могут быть рассматриваемы как вещества, лежащие в основе ряда надкислот (оксопероксокислот) и их солей. Так, мы можем трактовать мононадсерную кислоту как продукт присоединения воды к окиси-перекиси

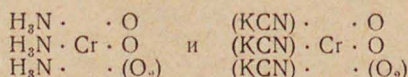


в соответствии с формулой



Оксопероксокислоты и их соли могут быть рассматриваемы как производные оксокислот и оксосолей, получающиеся при частичной замене атомов кислорода комплексами состава (O_2) . Обзор известных нам соединений такого рода указывает на то, что эти продукты образованы сочетанием „кислого“ окисла и „основной“ перекиси или же „кислой“ окиси-перекиси с основной окисью или перекисью. Но мы пока не знаем оксопероксосолей, отрицательным компонентом которых являлась бы чистая перекись.

Далее, мы приводим некоторые важнейшие оксопероксосоли. С точки зрения строения они пока еще мало изучены. Представлялось бы весьма существенным выяснить, идентичны ли соединения, образованные сочетанием $\text{Na}_2(\text{O}_2)$ и CO_2 , с одной стороны, и сочетанием Na_2O и $\text{CO}(\text{O}_2)$, с другой. Точно также было бы необходимо установить величину координационной емкости комплекса (O_2) . В соединении $\text{CrO}_4 = \text{CrO}_3(\text{O}_2)$ комплекс (O_2) занимает только *одно* координационное место, как видно из состава соединений, содержащих NH_3 и CNK



(хром всегда обладает координационным числом 6).

Может ли, однак, этот результат быть обобщен — еще неизвестно.

Таблица оксопероксосолей

$2\text{Na}_2\text{O}_2, \text{UO}_4, 9\text{H}_2\text{O}^1)$	$\text{Li}_2\text{O}_2, 2\text{UO}_4, 8\text{H}_2\text{O}^1)$	$\text{BaO}_2, \text{UO}_4, 9\text{H}_2\text{O}^1)$
$\text{Na}_2\text{O}_2, \text{WO}_4, \text{H}_2\text{O}_2^1)$	$\text{K}_2\text{O}_4, \text{WO}_4, \text{H}_2\text{O}^1)$	$\text{K}_2\text{O}_2, \text{MoO}_4, \text{H}_2\text{O}_2^1)$
$(\text{Na}_2\text{O}_2)_2 (\text{TiO}_3 \left\{ \begin{array}{l} 1/2 \text{H}_2\text{O}_2^1) \\ 4 1/2 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right. \text{K}_2\text{O}_2 \left. \right\} \text{TiO}_3, 10\text{H}_2\text{O}^1)$		$\text{BaO}_2, \text{TiO}_3, 5\text{H}_2\text{O}^1)$
$\text{Na}_2\text{O}_2, \text{CO}_2, 1 1/2 \text{H}_2\text{O}^2)$	$\text{K}_2\text{O}_2, \text{CO}_2, 3\text{H}_2\text{O}^2)$	$\text{Na}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_5^3)$
	$\text{BaO}, \text{V}_2\text{O}_7, n \text{H}_2\text{O}^4)$	

б) Гетерогенные комплексные соли кислородных кислот

К классу гетерогенных солей кислородных кислот принадлежат соединения, в которых центральный металлический атом комплексного аниона одновременно связан с кислородными атомами и с кислотными радикалами какой-нибудь кислородной кислоты или же с кислотными радикалами различных кислородных кислот. Приводим соответствующие примеры:

$[\text{Zr}_2(\text{SO}_4)_2]\text{Me}_2^5)$	$[\text{V}_2(\text{SO}_4)_3]\text{Me}_2^6)$	$[\text{V}(\text{SO}_4)_2]\text{Me}_2^6)$
$[\text{V}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_2^7)$	$[\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_2^8)$	$[\text{Mo}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_2^9)$
$[\text{U}(\text{SO}_4)_2]\text{Me}_2^{10)}$	$[\text{U}(\text{SO}_4)_3]\text{Me}_4^{10)}$	$[\text{U}_2(\text{SO}_4)_3]\text{Me}_2^{15)}$
$[\text{Os}(\text{NO}_2)_2]\text{Me}_2^{11)}$	$[\text{Os}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}_2^{11)}$	$[\text{Os}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2^{12)}$
$[\text{Os}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_2^{11)}$	$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Me}_2^{13)}$	$[\text{Cd}_2(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_4^{14)}$

10. Гетерогенные соединения с кислородом, серой и селеном

Нам известны соединения первого порядка, которые следует рассматривать как промежуточные ступени между окисями и сульфидами; так, например, сероокись углерода, COS. Благодаря полнейшей аналогии между двуокисями, двойными сульфидами и двойными селенидами, становится совершенно понятным, что должны существовать и соответствующие соединения высшего порядка, так что, следовательно, окиси, сульфиды и селениды и соответствующие промежуточные формы должны соединяться друг

¹⁾ P. Melikoff и L. Pissarjewsky, Z. a. Ch. 18, 61 (1898); B. 30, 2902 (1897); B. 31, 632, 680 (1898); здесь также $\text{BaO}_2, 2\text{UO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$.

²⁾ S. Tanatar, B. 32, 1545 (1899).

³⁾ E. J. Constan и A. v. Hansen, Z. El. Ch. 3, 137 (1897).

⁴⁾ A. Scheuer, Z. a. Ch. 16, 288 (1898).

⁵⁾ A. Rosenheim и P. Frank, B. 38, 312 (1905).

⁶⁾ J. Koppel и E. C. Behrendt, Z. a. Ch. 35, 154 (1903).

⁷⁾ J. Koppel и R. Goldmann, Z. a. Ch. 36, 281 (1903).

⁸⁾ F. Russ, Z. a. Ch. 31, 42 (1902).

⁹⁾ H. Grossman и H. Krämer, Z. a. Ch. 41, 43 (1904).

¹⁰⁾ E. Rimbach, B. 37, 461 (1904).

¹¹⁾ L. Wintrebert, A. ch. [7] 28, 15 (1903).

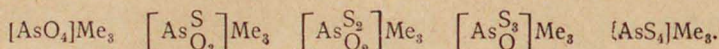
¹²⁾ M. Vèzes и L. Wintrebert, Bl. [3] 27, 569 (1902).

¹³⁾ M. Vèzes, Bl. [3] 27, 930 (1902).

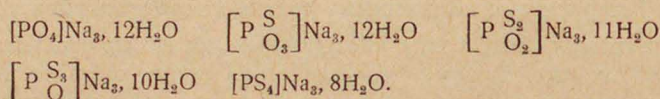
¹⁴⁾ V. Kohlschütter, B. 35, 483 (1902).

¹⁵⁾ H. Morton и H. C. Bolton, J. 1873, 158; C. 1873, 593, 625.

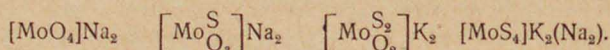
с другом. Так образуются оксосульфо-, оксоселено-, сульфоселено- и т. п. соли, которые уже получены в довольно большом количестве. В случае мышьяка известен, например, следующий переходный ряд:



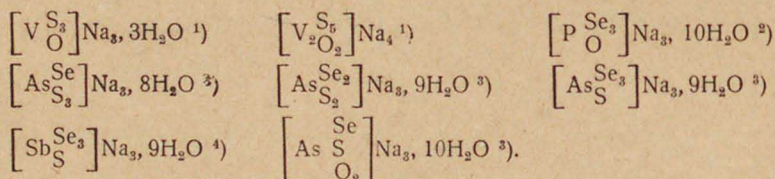
В случае фосфора также известен весь переходный ряд, как видно на примере следующих натриевых солей:



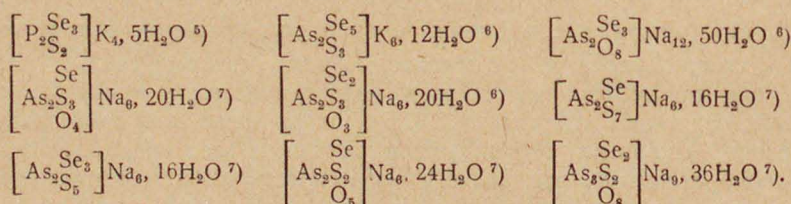
Для молибдена были описаны следующие щелочные соли:



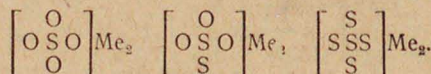
Далее, весьма интересны следующие смешанные соли:



Из других смешанных солей следует еще упомянуть:



К смешанным солям принадлежат и тиосульфаты, которые следует рассматривать как переходные формы от сульфатов к пентасульфидам:



Так как сера имеет явно выраженную способность вступать с тяжелыми и благородными металлами в прочную неионогенную связь, то от тиосер-

¹⁾ J. Locke, Am. **20**, 373 (1898); C. **1898**, 11, 172.

²⁾ W. Muthmann и A. Clever, Z. a. Ch. **13**, 199 (1897).

³⁾ C. Messinger, B. **30**, 797 (1897).

⁴⁾ G. Hofacker, A. **107**, 20 (1858).

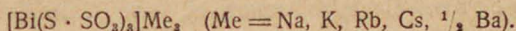
⁵⁾ W. Muthmann и A. Clever, Z. a. Ch. **13**, 198 (1897).

⁶⁾ A. Clever и W. Muthmann, Z. a. Ch. **10**, 133 (1895).

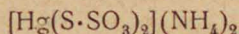
⁷⁾ C. Messinger, B. **30**, 797 (1897).

ной кислоты производятся очень характерные комплексные соли с комплексными отрицательными ионами. На образовании таких комплексных солей основывается, например, растворимость хлористого серебра в щелочных тиосульфатах. Получаются соли типа $[\text{Ag} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3]\text{Me}$, в которых остаток $[\text{Ag} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3]$ играет роль отрицательного комплексного иона. Соли эти отличаются чрезвычайно сладким вкусом. Сладкий вкус, присущий соединению $[\text{Ag} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3]\text{NH}_4$, поддается распознаванию даже при разведении 1 : 320 000. Растворимость окиси ртути в тиосульфате натрия также должна быть приписана образованию комплексной соли $[\text{Hg}(\text{S} \cdot \text{SO}_3)_2]\text{Na}_2$, тоже отличающейся сладковатым металлическим вкусом.

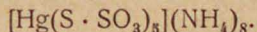
К упомянутой соли примыкают исследованные Гаузером¹⁾ комплексные соли висмута:



К подобным сравнительно просто построенным комплексным солям могут еще присоединяться дополнительные молекулы тиосульфата, при чем образуются более сложные соединения. Известно, например, сочетание



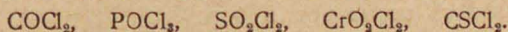
с тремя молекулами $\text{S}_2\text{O}_3(\text{NH}_4)_2$, дающее соединение



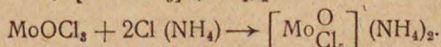
Вопрос о составе и строении комплексных тиосульфатов меди и калия пока еще не разрешен.

11. Оксо- и тиогалогеносоли и аналогичные цианистые и роданистые соединения

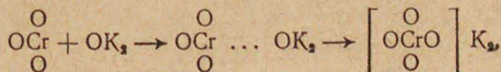
Элементы, дающие окиси, сульфиды и галогениды, обладают также способностью образовывать оксогалогениды и тиогалогениды. Примерами соединений такого рода могут служить:



Соединения эти могут совершенно аналогично простым галогенидам, окисям и сульфидам принимать участие в построении соединений высшего порядка. При этом образуются соединения, комплексные анионы которых одновременно содержат кислород или серу и галоген. Таким образом, например, молибденоксихлорид, MoOCl_3 , соединяясь с хлористым аммонием, NH_4Cl , образует оксохлоросоль, $[\text{MoOCl}_5](\text{NH}_4)_2$:

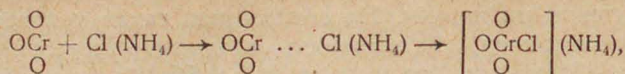


Ясно, что образование таких смешанных солей может происходить и иным образом, например, путем соединения окисей или сульфидов с галогенидами или с цианидами и роданидами. Совершенно аналогично тому, как, например, из трехоксида хрома и окиси калия образуется хромат калия:

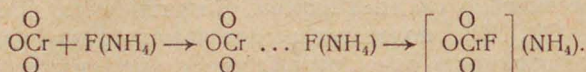


¹⁾ О. Hauser, Z. a. Ch. 35, 4 (1903).

из трехокиси хрома и хлористого аммония получается хлорохромат аммония:



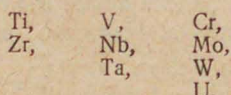
а из трехокиси хрома и фтористого аммония—фторохромат аммония:



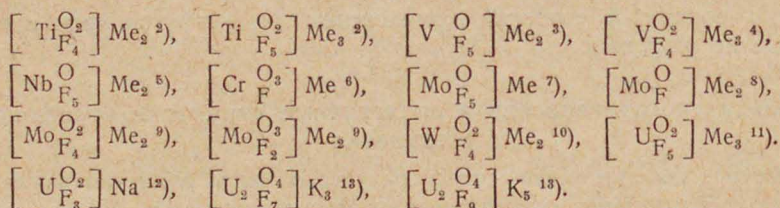
Ниже приводятся наиболее важные галогенооксосоли, цианооксосоли и т. п.

а) Галогенооксосоли

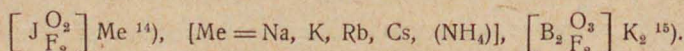
Фторооксосоли. Следует отметить, что большинство элементов, имеющих явно выраженную тенденцию к образованию фторооксосолей, в периодической системе стоят рядом:



Характерными примерами подобных фторооксосолей могут служить следующие соединения¹⁾:



К этим соединениям примыкают еще некоторые соли, заключающие в качестве центрального атома иод и бор:



¹⁾ [Приведенные в этой сводке соединения титана на самом деле представляют фторопероксосоли. А. Г.]

²⁾ A. Piccini, Rendiconti d. Accad. d. Lincei 1885, I, 682; B. 18, R., 697 (1885).

³⁾ A. Piccini, B. 21, R., 586 (1888).

⁴⁾ Dammer, Lehrb. 3, 740.

⁵⁾ H. Baker, Soc. 35, 760 (1879); A. 202, 229 (1886).

⁶⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 9, 407 (1895).

⁷⁾ G. Marchetti, Z. a. Ch. 10, 66 (1895).

⁸⁾ F. Mauro, G. 19, 179 (1889); C. 1889, I, 835.

⁹⁾ F. Mauro, G. 18, 120 (1888); C. 1888, 1056.

¹⁰⁾ G. Marchetti, Z. a. Ch. 10, 66 (1895).

¹¹⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 9, 407 (1895); H. Baker, Soc. 35, 760 (1879); A. 202, 241 (1880); C. Bolton, J. pr. 99, 272 (1866).

¹²⁾ C 2 и 4H₂O; C. Bolton, J. pr. 99, 272 (1866).

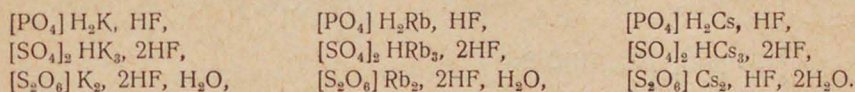
¹³⁾ H. Baker, Soc. 35, 760 (1879); A. 202, 241 (1880).

¹⁴⁾ R. F. Weinland и O. Lauenstein, B. 30, 866 (1897).

¹⁵⁾ H. Schiff и R. Sestini, A. 228, 83 (1885).

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
147	12 сверху	P_2O	P_2O_5
147	12 .	$H_2(FO_3F), H(PO_6F_2)$	$H_2(PO_3F), H(PO_2F_2)$

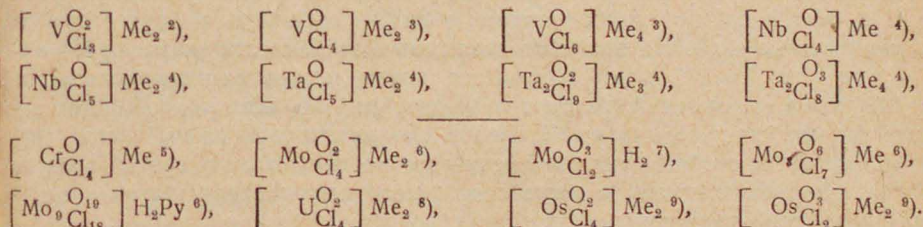
Должны ли быть отнесены сюда же полученные Вейнландом и Альфа¹⁾ соединения, рассматриваемые авторами как фторо-сульфаты, фторо-дитионаты и фторо-фосфаты,—с достоверностью пока неизвестно. Возможно, что здесь имеются налицо продукты присоединения фтористого водорода к фосфатам, сульфатам и т. д., которые надлежит приравнять к соединениям с кристаллизационной водой:



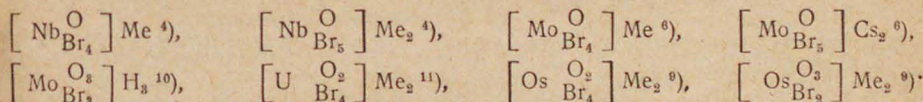
[В последние годы В. Ланге показал, что кислород фосфорной и серной кислот может последовательно замещаться фтором. Так, при взаимодействии P_2O_5 с HF им были получены кислоты $\text{H}_2(\text{FO}_3\text{F})$, $\text{H}(\text{PO}_6\text{F}_2)$ и $\text{H}(\text{PF}_6)$. См. W. Lange, B. 1930 (1050). А. Г.]

Хлорооксосоли и бромooksосоли. Эти соли будут здесь только перечислены.

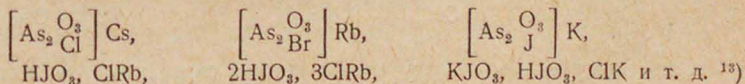
Хлорооксосоли



Бромooksосоли



Вероятно и следующие соединения¹²⁾:



относятся к оксогалогеносолям.

¹⁾ R. F. Weinland и J. Alfa, Z. a. Ch. 21, 43 (1899).

²⁾ F. Ephraim, Z. a. Ch. 35, 71 (1903).

³⁾ J. Koppel, R. Goldmann и A. Kaufmann, Z. a. Ch. 45, 345 (1905).

⁴⁾ R. F. Weinland и L. Storz, Z. a. Ch. 54, 223 (1907).

⁵⁾ R. F. Weinland и W. Fridrich, B. 38, 3784 (1905).

⁶⁾ R. F. Weinland и W. Knöll, Z. a. Ch. 44, 81 (1905).

⁷⁾ E. Péchard, C. r. 114, 173 (1892).

⁸⁾ E. Péligot, A. 43, 279 (1842).

⁹⁾ L. Wintrebert, A. ch. (7) 28, 15 (1903).

¹⁰⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 9, 407 (1895).

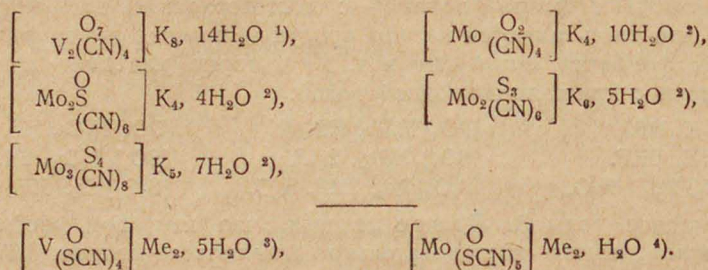
¹¹⁾ R. Sendtner, A. 195, 333 (1879); H. L. Wells и B. B. Boltwood, Z. a. Ch. 10, 183 (1895); C. 1879, 275.

¹²⁾ H. L. Wheeler, Z. a. Ch. 4, 452 (1893).

¹³⁾ H. L. Wheeler, и S. L. Penfield, Z. a. Ch. 2, 437 (1892).

б) Цианооксо-, тианосульф- и роданатооксосоли

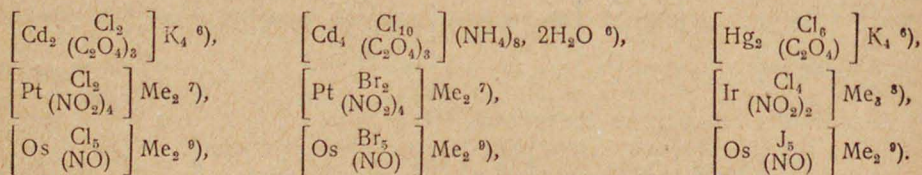
К ним принадлежат, например, следующие соединения:



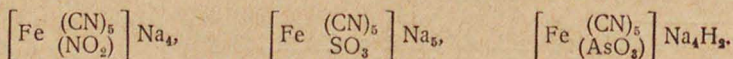
12. Смешанные соли, образованные соединением галогенидов, цианидов и т. п. с солями кислородных кислот

Галогениды, цианиды, роданиды, нитраты, оксалаты, нитриты, сульфиты и т. д. могут самым разнообразным образом соединяться друг с другом в комплексные соли. На это обстоятельство в особенности указывал Кольшюттер⁵⁾. Таким путем получается почти неограниченное количество новых видов соединений, рассмотрение которых во всех подробностях завело бы нас слишком далеко. К сожалению, имеющиеся данные исследования химических свойств этих соединений весьма скудны, хотя в этой области можно было бы ожидать в достаточной мере ценных результатов в отношении явлений изомерии и вопросов строения.

С целью дать возможность ориентироваться в составе этих соединений ниже приведены некоторые примеры:



Очень интересную группу относящихся сюда комплексных солей образуют описанные К. А. Гофманом¹⁰⁾ соединения ферроцианового ряда:



¹⁾ E. Petersen, Z. a. Ch. 38, 342 (1904).

²⁾ K. v. d. Heide и К. А. Hofmann, Z. a. Ch. 12, 278 (1896).

³⁾ J. Koppel и R. Goldmann, Z. a. Ch. 36, 281 (1903).

⁴⁾ A. Rosenheim и M. Koss, Z. a. Ch. 49, 151 (1906).

⁵⁾ V. Kohlschütter, B. 35, 483 (1902).

⁶⁾ V. Kohlschütter, B. 35, 483 (1902).

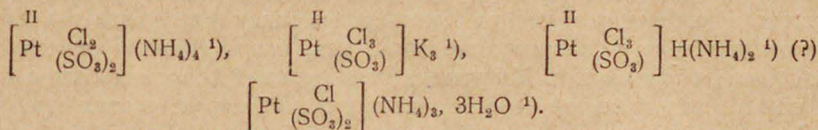
⁷⁾ M. Vèzes, C. r. 112, 616 (1891); 113, 696 (1891).

⁸⁾ A. Miolati и C. Gialdini, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 11, II, 151 (1902); C. 1902, 11, 1093.

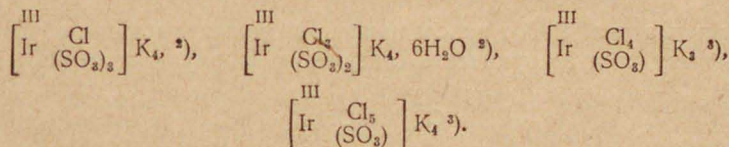
⁹⁾ L. Wintrebert, A. ch. [7] 28, 132 (1903).

¹⁰⁾ К. А. Hofmann, Z. a. Ch. 12, 167 (1896).

То обстоятельство, что и сульфиты могут принимать участие в образовании таких солей, иллюстрируется следующим интересным переходным рядом у платины:

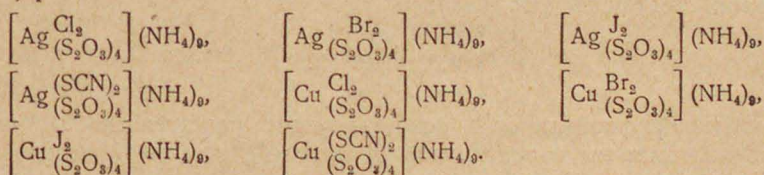


Состав этих гетерогенных сульфитосолей показывает нам, что сульфитный остаток вообще занимает только одно координационное место. Также и для иридия известны соответствующие смешанные соли, как, например, следующие:

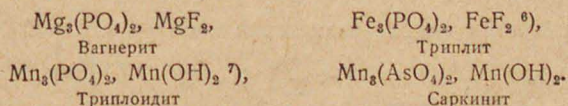


[Было бы крайне интересно подробнее изучить гетерогенные сульфато-соли платины и иридия. А. Г.]

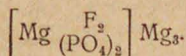
Чрезвычайный интерес представляют найденные А. Розенгеймом и С. Штейнгейзером⁴⁾ прекрасно кристаллизующиеся соединения моногалогенидов меди и серебра с тиосульфатом аммония, в которых одновалентные центральные металлические атомы обладают координационным числом, равным 6:



К таким смешанным солям мы должны причислить также соединения группы вагнерита, к которой, как известно, принадлежит целый ряд минералов, например⁵⁾:



Возможно, что строение этих солей соответствует типу:



¹⁾ К. Birnbaum, A. 152, 137 (1869); 159, 116 (1871).

²⁾ С. Claus, A. 63, 345, 351 (1847); A. 107, 135 (1858); J. pr. 42, 356 (1847).

³⁾ А. Werner, Neuere Anschauungen, Aufl. IV, 170.

⁴⁾ А. Rosenheim и S. Steinhäuser, Z. a. Ch. 25, 103 (1900).

⁵⁾ J. M. van Bemmelen, Z. a. Ch. 15, 111 (1897).

⁶⁾ Fe частично замещено Mn.

⁷⁾ Mn частично замещен Fe.

13. Гетерогенные соединения, комплексные радикалы которых содержат в качестве компонентов воду и ее производные

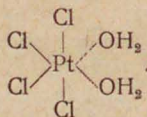
В дальнейшем изложении будут рассмотрены продукты присоединения, характеризующиеся тем, что их комплексные радикалы содержат в качестве компонентов воду и производные воды, как, напр., гидраты окисей металлов, спирты, эфиры и т. п. Мы увидим, что функция координированных молекул воды в значительной мере определяет общий характер этих соединений.

С целью упростить рассмотрение, мы сначала остановимся на гидратах, образованных путем присоединения воды к галогенидам металлов.

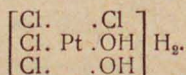
а) Смешанные типы гидроксо- и галогеносолей

(продукты гидратации галогенидов металлов)

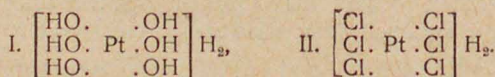
Хлорная платина, PtCl_4 , присоединяет две молекулы воды; образовавшийся дигидрат следует приписать следующую формулу строения:



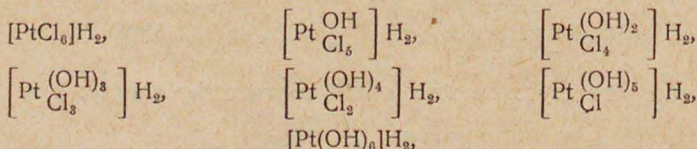
Так как вода, как таковая, очень мало диссоциирована на ионы OH и H , то результаты этого присоединения могут быть двоякого рода: либо тенденция воды ионизироваться могла увеличиться, либо же уменьшиться. Опыт показывает, что имеет место первое явление. Дигидрат ведет себя как явно выраженная двуосновная кислота, строение которой может быть изображено следующей формулой:



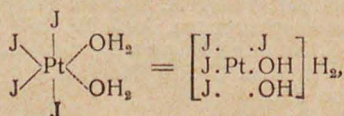
В указанной формулировке ясно выступает родственная близость гидрата хлорной платины и платиновой кислоты (I), а также и платинохлороводородной кислоты (II):



Рассматриваемый нами гидрат является членом переходного ряда



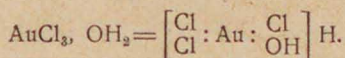
отдельные члены которого хорошо известны в форме солей. Вполне аналогичным гидрату платехлорида является гидрат платенидила



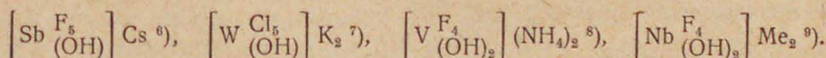
характер которого как двуосновной кислоты был доказан И. Беллуччи¹⁾, путем получения им серебряной, талливой, ртутной и свинцовой солей.

А. Миолати и У. Пендини²⁾ удалось показать, что полученное Л. Ф. Нильсоном как продукт разложения хлороплатиновой кислоты, $[\text{PtCl}_4]\text{H}_2$, соединение PtCl_3H , $n\text{H}_2\text{O}$ является двуосновной кислотой, обладающей формулой $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\right]\text{H}_2$ ³⁾. Существуют серебряная и свинцовая соли этой кислоты. И. Беллуччи и Р. де Цезарис⁴⁾ подвергли исследованию дигидрат палладохлорида и путем получения солей установили, что это соединение представляет собой двуосновную кислоту формулы $\left[\text{Pd} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix}\right]\text{H}_2$. Также и гидрат хлорида трехвалентной платины ведет себя, согласно сообщению Л. Вёлера и Ф. Мартина⁵⁾, как кислота.

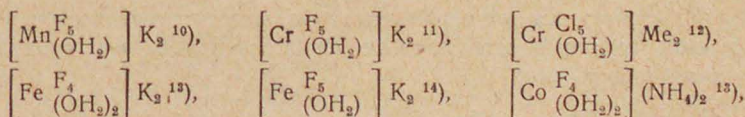
Подобные промежуточные формы переходных рядов от галогено- к гидроксокислотам известны и для некоторых других металлов. Так, например, гидрат хлорного золота, $\text{AuCl}_3, \text{OH}_2$, является переходной формой между золотохлористоводородной кислотой, $[\text{AuCl}_4]\text{H}$, и золотой кислотой, $[\text{Au}(\text{OH})_4]\text{H}$:



Следующие соли, повидимому, также производятся от галогеногидроксо-кислот:



В случае, если бы эти воззрения относительно природы интрадикулярных молекул воды оказались пригодны и для аквогалогеносолей, из которых в виде примера приведены некоторые:



¹⁾ J. Bellucci, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 11, I, 8; II, 241, 271 (1902); C. 1902, I, 625.

²⁾ A. Miolati u. U. Pendini, Z. a. Ch. 33, 251 (1903); C. 1903, I, 384.

³⁾ Соединение $[\text{PtBr}_3(\text{OH})]\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)$, полученное Е. Биильманном и А. С. Андерсеном [В. 36, 1565 (1903)] можно, вероятно, рассматривать как калийную соль полузамещенного аллилового эфира соответственной бромокислоты.

⁴⁾ J. Bellucci и P. de Cesaris, G. 38, II, 612 (1908).

⁵⁾ L. Wöhler и F. Martin, B. 42, 3958 (1909).

⁶⁾ H. L. Wells и F. J. Metzger, C. 1901, II, 166.

⁷⁾ O. Olsson, B. 46, 581 (1913).

⁸⁾ H. Baker, B. 11, 1728 (1878).

⁹⁾ G. Marchetti, Z. a. Ch. 10, 66 (1895) (там указанное).

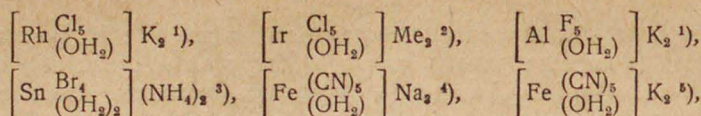
¹⁰⁾ O. T. Christensen, J. pr. [2] 35, 72 (1887).

¹¹⁾ O. T. Christensen, J. pr. [2] 35, 163 (1887).

¹²⁾ A. Werner и A. Gubser, B. 34, 1605 (1901).

¹³⁾ R. Wagner, B. 19, 897 (1886).

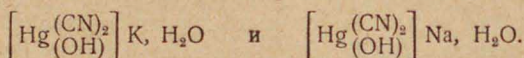
¹⁴⁾ O. T. Christensen, J. pr. [2] 35, 164, 179 (1887); K. Seubert и K. Kobbе, B. 23, 2557 (1890).



то указанные соединения должны были бы иметь характер кислот, т. е. при замещении водорода металлом они должны были бы переходить в гидроксосоли.

В самом деле М. Делепину²⁾ удалось доказать, что от иридиевого соединения $[\text{IrCl}_5(\text{OH}_2)]\text{K}_2$ производится серебряная соль, обладающая формулой $[\text{IrCl}_5(\text{OH})]\text{Ag}_3$ (см. в связи с этим вышеупомянутую кислоту $[\text{PtCl}_3(\text{OH})]\text{H}_2$).

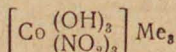
В близком родстве с гидроксогалогеносолями состоят полученные Гофманом и Вагнером⁶⁾ продукты присоединения щелочных гидроокисей к цианиду ртути; так, выделены гидроксоцианосоли, обладающие формулами:



б) Смешанные типы гидроксолей и комплексных солей кислородных кислот

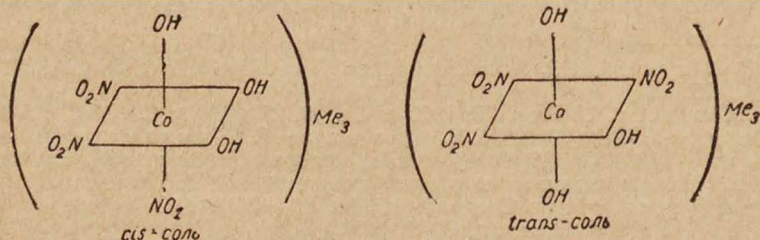
В настоящее время нам известен уже целый ряд переходных типов между чистыми гидроксолями и чистыми комплексными солями кислородных кислот.

Гофман и Бухнер⁷⁾ первые описали тригидроксо-тринитрокобальтиаты, обладающие формулой



(Тригуанидин- и дигуанидиннатриевая соль)

Позднее Розенгейм и Гарфункель⁸⁾ показали, что существуют не один, а два ряда соединений, которым должна быть приписана формула $[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_3]\text{Me}_3$; эта изомерия имеет большое теоретическое значение. Мы в данном случае имеем дело с *cis-trans*-изомерными соединениями, обладающими формулами:



¹⁾ См. стр. 151, сноска 14.

²⁾ M. Delépine, C. r. 146, 1269 (1908); C. 1908, II, 291.

³⁾ G. M. Richardson, C. 1892, I, 691.

⁴⁾ K. A. Hofmann, Z. a. Ch. 12, 150 (1896); представляет собою тетра- или пентагидрат.

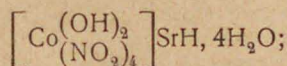
⁵⁾ L. Cambi, G. 41, I, 157 (1911); C. 1911, I, 1816.

⁶⁾ K. A. Hofmann и H. Wagner, B. 41, 1630 (1908).

⁷⁾ K. A. Hofmann и K. Buchner, B. 42, 3390 (1909).

⁸⁾ A. Rosenheim и A. Garfunkel, B. 44, 1865 (1911).

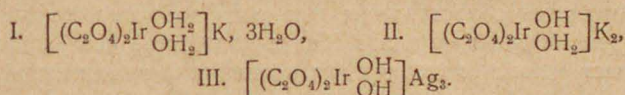
Этими же авторами была получена кислая стронциевая соль дигидроксо-тетранитрокобальтикислоты



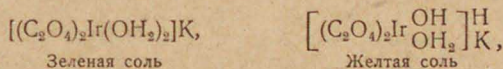
соль эта кристаллизуется в виде гранатовокрасных призм.

Особенно яркими примерами содержащих гидроксогруппу смешанных солей являются гидроксооксалатосоли, заключающие в качестве центральных атомов иридий, хром и кобальт.

Знакомством с иридиевыми соединениями мы обязаны работе Дюфура¹⁾. Согласно Дюфуру, диоксалатодиаквоиридиат калия (I) может быть переведен в дикалиевую соль (II) и в трисеребряную соль (III):

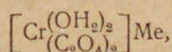


Наблюдаемое явление существования монокалиевой соли в двух изомерных формах — зеленой и желтой, проще всего объясняется принятием наличия *cis-trans*-изомерии. Сам Дюфур приписывает изомерным солям следующие формулы:

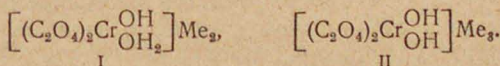


т. е. принимает как бы род валентной изомерии.

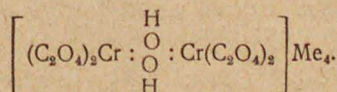
В отношении гидроксооксалатохромовых солей имеется более обширное исследование А. Вернера²⁾. Согласно Вернеру, красные хромоксалаты, которые по своему строению являются диакводиоксалатохромиатами,



существуют в двух стереоизомерных рядах (*cis*-соли и *trans*-соли). Соли *trans*-ряда сине-красного цвета, соли же *cis*-ряда окрашены в красный цвет; от обоих рядов производятся гидроксоаквосоли (I), от *cis*-ряда сверх того и дигидроксосоли (II):



В то время как серо-коричневые гидроксоаквосоли *trans*-ряда устойчивы, изомерные зеленые соли *cis*-ряда легко разложимы. Теряя воду, они превращаются в очень устойчивые дихроитичные тетраоксалатодиолдихромиаты³⁾.

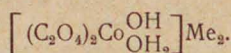


¹⁾ A. Duffour, Contribution à l'étude des dérivés oxaliques complexes de l'iridium, Thèse, Paris 1912; C. r. 152, 1591 (1911); C. 1911, II, 193.

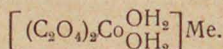
²⁾ A. Werner, A. 406, 261 (1914).

³⁾ Относительно строения этих соединений см. более подробные указания в главе о многоядерных комплексных солях.

У кобальта также существуют гидроксоаквосоли с отрицательным комплексным ионом. Эти соединения были впервые получены Дюррантом¹⁾, но природа их не была вполне выяснена. По Вернеру, им следует написать формулу



При прибавлении кислоты они должны были бы перейти в диаквосоли



Однако, таковые не получаются. При попытке их получения тотчас происходит восстановление кобальтисолей и полный распад соединений.

Далее приводится сопоставление еще ряда водосодержащих диоксалато-соединений трехвалентных металлов, более подробное исследование которых несомненно даст ценный материал для познания функции интрадирадикальных молекул воды.

	Na	K	NH ₄
$[\text{Y}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{ Me} \dots\dots$	—	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^2)$	—
$[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{ Me} \dots\dots$	—	$2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^3)$	—
$[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{ Me} \dots\dots$	—	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^2)$	—
$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{ Me} \dots\dots$	$5\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}^4)$	$3\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}^4)$	$2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^5)$
$[\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{ Me} \dots\dots$	—	$3\text{H}_2\text{O}^6)$	2 и $3\text{H}_2\text{O}^7)$
$[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{ Me} \dots\dots$	—	$\left\{ \begin{smallmatrix} \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \\ 1\text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right\}^8)$	$\left\{ \begin{smallmatrix} 5\text{H}_2\text{O} \\ 6\text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right\}^8)$
$[\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{ Me} \dots\dots$	—	$\left\{ \begin{smallmatrix} 1\text{H}_2\text{O} \\ 5\text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right\}^8)$	$4\text{H}_2\text{O}^9)$
$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{ Me} \dots\dots$	$7\text{H}_2\text{O}^{10)}$	$5\text{H}_2\text{O}^{11)}$	$\left\{ \begin{smallmatrix} 4\text{H}_2\text{O} \\ 5\text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right\}^{10) 12)}$
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{ Me} \dots\dots$	—	$2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^{13)}$	—

Служившие за последнее время предметом многочисленных исследований комплексные соединения салициловой кислоты с центральным атомом тяже-

¹⁾ R. G. Durrant, Soc. **87**, II, 1781 (1905); C. **1906**, I, 448.

²⁾ P. T. Cleve и Hoeglund, Bl. (II) **18**, 294 (1872).

³⁾ P. T. Cleve, Bl. (II) **43**, 171 (1885).

⁴⁾ A. Rosenheim и L. Cohn, Z. a. Ch. **11**, 193 (1896).

⁵⁾ A. Rosenheim и L. Cohn, Z. a. Ch. **11**, 192 (1896); **21**, 18 (1899).

⁶⁾ O. Rabe и H. Steinmetz, там же **37**, 103 (1903).

⁷⁾ O. Rabe и H. Steinmetz, там же **37**, 103 (1903); A. Strecker, A. **135**, 212 (1865).

⁸⁾ N. Svenssen, B. **3**, 314 (1870); A. Rosenheim и C. Bierbrauer, Z. a. Ch. **20**, 300, 306 (1899).

⁹⁾ F. B. Allani и T. A. Phillips, Am. Soc. **25**, 729 (1903); C. **1903**, II, 658.

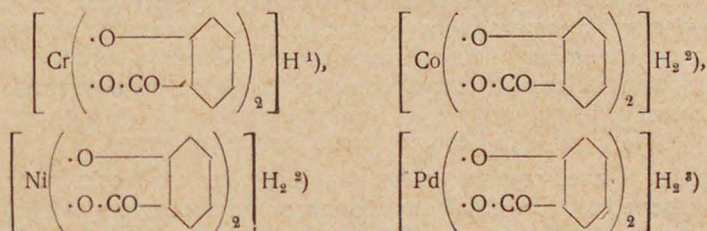
¹⁰⁾ A. Rosenheim и R. Cohn, Z. a. Ch. **28**, 339 (1901).

¹¹⁾ A. Rosenheim, Z. a. Ch. **11**, 209 (1896).

¹²⁾ A. Rosenheim, Z. a. Ch. **11**, 209 (1896).

¹³⁾ J. M. Eder и E. Valenta, M. **1**, 767 (1880).

лого металла совершенно аналогичны гидроксооксалатосолям с той только разницей, что в соединениях салициловой кислоты вместо связанной с металлом гидроксильной группы содержится замещенный гидроксильный остаток. Как видно из последующих формул хромо-, железо-, кобальто-, никкеле- и палладосалициловых кислот, щелочные соли которых очень характерны, в этих соединениях центральный атом металла связан как с кислородным атомом карбоксильной группы, так и с кислородным атомом фенольной гидроксильной группы:

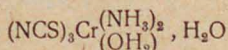


При рассмотрении внутренних металлических комплексных солей мы еще вернемся к этим соединениям.

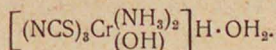
в) Смешанные типы гидроксосолей, содержащие аммиак или амин

С целью получения законченной картины рассмотренных нами смешанных типов, следует еще упомянуть два соединения, анионы которых содержат три сорта координированных компонентов.

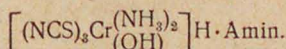
Соединение Норденшельда. Полученный впервые Норденшельдом⁴⁾ акводиаминхромироданид,



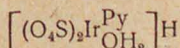
оказался оксониевой солью, обладающей формулой



Из этого соединения, путем прибавления органических оснований, удалось приготовить целый ряд солей, обладающих общей формулой⁵⁾



Соединение Делепина. Соединение Делепина



¹⁾ G. A. Barbieri, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 24, I, 605 (1915); C. 1915, II, 186.

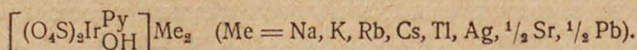
²⁾ G. A. Barbieri, там же [5] 25, II, 74 (1916); C. 1916, II, 1011.

³⁾ G. A. Barbieri, там же [5] 23, I, 880, (1914); C. 1914, II, 1102.

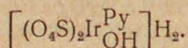
⁴⁾ O. Nordenskjöld, Z. a. Ch. 1, 137 (1892).

⁵⁾ J. A. Siemssen, Dissertation, Zürich 1909.

дает соли, обладающие общей формулой:



Эти соли растворяются в воде, сообщая раствору яркозеленую окраску. Тем самым соединение Делепина должно быть рассматриваемо как двуосновная кислота

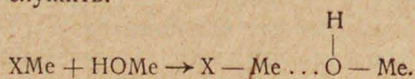


Итак, мы еще раз убеждаемся в том, что существуют солеобразные соединения с водусодержащими комплексными анионами, молекулы воды которых содержат только один замещаемый металлом водородный атом; второй водородный атом молекул воды не обладает способностью к образованию солей¹⁾.

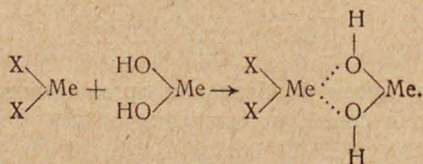
г) Основные соли металлов

Описанные в предыдущих главах галогеногидроксо-, сульфатогидроксо-, оксалатогидроксо- и т. п. производятся от соответствующих гидратов солей металлов путем замещения водородного атома молекул воды металлическим атомом, преимущественно атомом щелочного металла. Если мы представим себе, что вновь вступающий атом металла идентичен с атомом металла, уже имеющимся в исходном гидрате, то мы получим комплексные соединения, принадлежащие к большой группе основных солей. Эти соединения могут быть также рассматриваемы как соединения соли металла и гидроокиси металла²⁾.

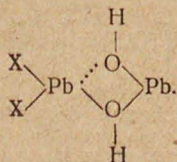
Примером может служить:



Факты учат нас тому, что к образованию указанных основных солей металлов наиболее склонны гидроокиси многовалентных металлов; последнее обстоятельство во всяком случае обусловливается тем, что при этом получаются замкнутые циклические соединения, например:



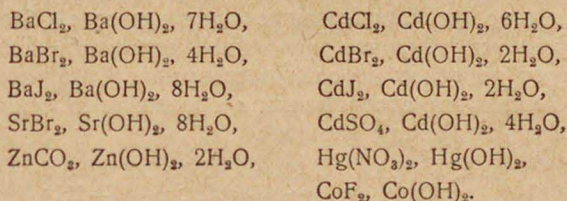
Для ряда элементов подобные основные соли чрезвычайно характерны, например, для свинца, от которого производятся многочисленные основные соли типа:



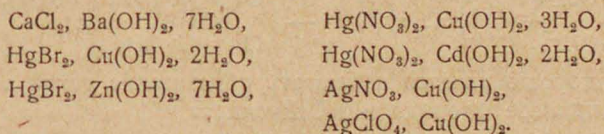
¹⁾ [См. доп. главу о кислотных и основных свойствах комплексных соединений.] Ред.

²⁾ Существуют также основные соли, представляющие собою соединения окислов металлов с солями.

Так, уже получены нитрат, хлорид, *o*-нитрофенолат, *m*-нитрофенолат, *p*-нитрофенолат, 2, 4-динитрофенолат, 2, 6-динитрофенолат, пикрат, 2, 3, 4, 6-тетрабромбензолсульфонат, нитробензол-3,5-дисульфонат, бензилсульфонат, *p*-хлорбензилсульфонат, нитробензилсульфонат, *o-p*-дихлорнитрофенолат, 2, 4, 6-тринитрорезорцинат этого ряда. Следующий обзор показывает, что и остальные двухвалентные металлы дают соединения, обладающие общей формулой MeX_2 , $\text{Me}(\text{OH})_2$:



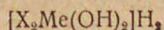
К этому обзору мы присоединим еще сопоставление некоторых основных солей с двумя различными металлическими атомами, находящихся в близком родстве с указанными соединениями:



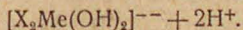
На основании рассмотренных здесь формул строения основных солей двухвалентных металлов мы можем нарисовать себе простую картину образования подобных солей в водных растворах гидратированных солей металлов. Следует лишь принять во внимание, что дигидраты хлоридов двухвалентных металлов, $\text{X}_2\text{Me}(\text{OH})_2$, как, например:



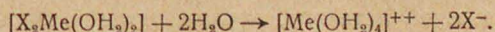
содержатся в водном растворе, по крайней мере частично, в виде двухосновных кислот, обладающих формулой:



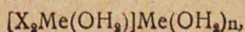
или в виде их ионов:



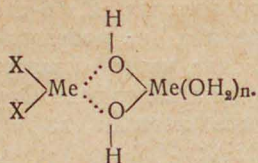
В водном растворе подобные ионы могут частично превращаться в гидратированные ионы металла и ионы кислотных остатков:



За счет соединения отрицательных комплексных ионов $[\text{X}_2\text{Me}(\text{OH})_2]^{--}$ с гидратированными ионами металла $[\text{Me}(\text{OH})_4]^{++}$, происходящего с потерей большего или меньшего числа молекул воды, получаются обычно трудно растворимые в воде основные металлические соли:

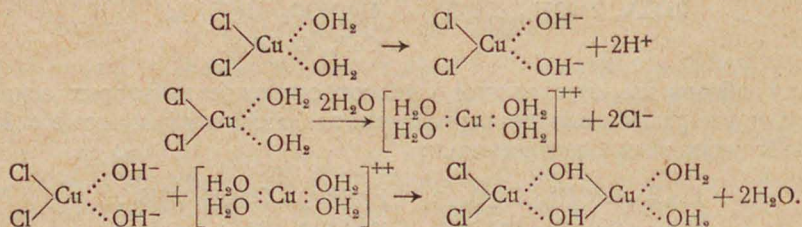


которые могут быть изображены также следующим образом:

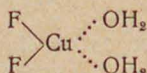


То обстоятельство, что образованию основных солей благоприятствуют основания, объясняется тем, что основания связывают водородные ионы, которые действуют на основные соли растворяющим образом.

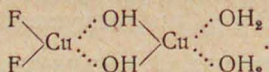
Если мы применим эти соображения к образованию основного хлорида меди, то получится следующая картина:



Особенно хорошо удается наблюдать образование такой основной медной соли на примере фторида меди. Дигидрат



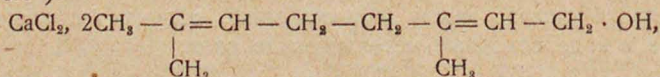
довольно легко растворим в холодной воде; при нагревании немедленно осаждается основная соль



д) Соединения солей металлов со спиртами, эфирами, альдегидами и кетонами

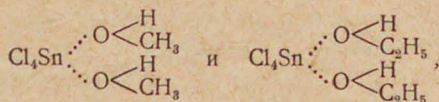
Эти продукты присоединения образуют важную главу органической химии, так как к их числу принадлежат Гриньяровские эфиры магний-алкил-галогенидов и галохромные соединения солей металлов с альдегидами и кетонами, строение которых за последние годы неоднократно служило предметом дискуссии. Мы здесь только слегка коснемся этих многочисленных соединений; подробное рассмотрение их имеется в „Органических молекулярных соединениях“ Пфейффера (1922).

Из алкоголятов солей металлов, представляющих здесь для нас интерес лишь постольку, поскольку они являются чистыми продуктами присоединения, прежде всего следует упомянуть соединение хлористого кальция с гераниолом¹⁾:

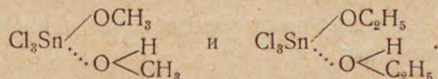


¹⁾ Heusler, Die Terpene, стр. 141; O. Jacobsen, A. 157, 235 (1871).

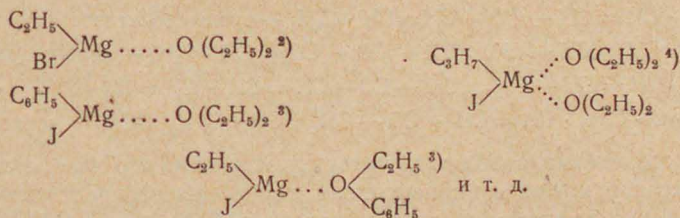
применяемое для выделения гераниола из эфирных масел. Затем следует указать на алкоголяты хлорного олова ¹⁾:



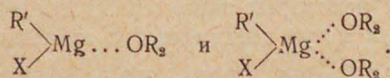
которые следует рассматривать как первую фазу алкоголиза хлорного олова; эти соединения, отщепляя HCl, переходят в продукты замещения:



Из соединений солей с эфиром особого внимания заслуживают эфиры алкилмагниорганических галогенидов

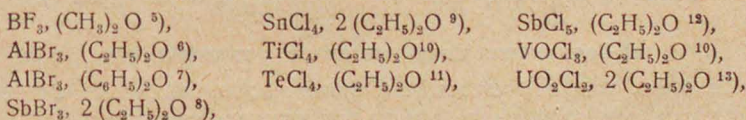


Им следует приписать общие формулы строения:



Именно они, а не безэфирные галогениды, должны рассматриваться нами как истинные участники реакций Гриньяра.

В следующей таблице сопоставлены еще некоторые эфиры:



¹⁾ A. Rosenheim и R. Schnabel, B. 38, 2778 (1905); P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 87, 243 (1914).

²⁾ E. E. Blaise, C. r. 132, 839 (1901); C. 1901, I, 1000.

³⁾ W. Tschelinzew, C. r. 144, 88 (1907); C. 1907, I, 943.

⁴⁾ W. Tschelinzew, C. 1906, II, 1483.

⁵⁾ Gasselin, A. ch. [7] 3, 28, 30, 48 (1894); C. 1892, I, 736.

⁶⁾ J. Nicklès, J. 1864, 252; W. Plotnikow, C. 1907, II, 133.

⁷⁾ E. P. Kohler, Am. 27, 241 (1902); C. 1902, I, 1291.

⁸⁾ J. Nicklès, J. 1861, 594.

⁹⁾ Fr. Kuhlmann, A. 33, 106, 192 (1840); B. Lewy, J. pr. (I) 36, 146 (1845); P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 87, 343 (1914).

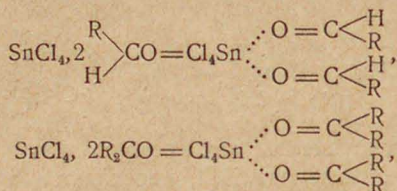
¹⁰⁾ P. P. Bedson, A. 180, 235 (1876).

¹¹⁾ E. Rust, B. 30, 2828 (1897).

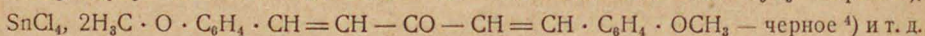
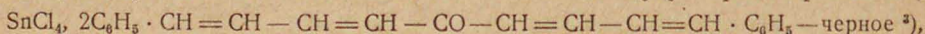
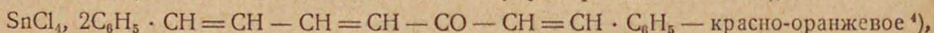
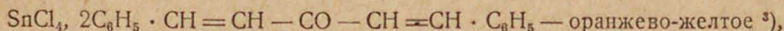
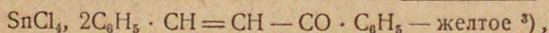
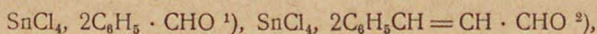
¹²⁾ W. C. Williams, B. 9, 1135 (1876).

¹³⁾ Fr. F. Regelsberger, A. 227, 122 (1885).

Из соединений солей металлов с альдегидами и кетонами, особенно хорошо исследованы соединения SnCl_4 . Им вообще соответствуют формулы:

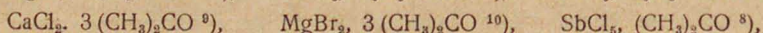
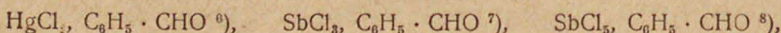


так что в них олово обладает координационным числом 6. Следует упомянуть следующие соединения:



Указанные соединения вообще характеризуются тем, что они имеют более глубокую окраску, чем их компоненты; они, следовательно, представляют собой примеры явления галохромии, теория которого была развита П. Пфейфером⁵⁾.

Следующий обзор некоторых характерных соединений показывает, что и соли других металлов могут соединяться с альдегидами и кетонами:



е) Соединения солей металлов с тиоэфирами

Прежде всего следует указать, что органические сернистые и селенистые соединения, главным образом тиоэфиры, по их способности к присоединению должны быть приравнены к спиртам и простым эфирам. В настоящее время нам

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 376, 296 (1910).

²⁾ P. Pfeiffer, A. 376, 285 (1910); A. Rosenheim и W. Levy, B. 37, 3667 (1904).

³⁾ P. Pfeiffer, A. 383, 92 (1911).

⁴⁾ P. Pfeiffer, A. 412, 253 (1916); (имеется в виду соединение p, p).

⁵⁾ P. Pfeiffer, A. 383, 92 (1911); 412, 253 (1916).

⁶⁾ R. Stollé, B. 35, 1591 (1902).

⁷⁾ B. Menshutkin, C. 1913, I, 805.

⁸⁾ A. Rosenheim и W. Stellmann, B. 34, 3377 (1901).

⁹⁾ W. Jacobs, C. 1915, I, 1255.

¹⁰⁾ B. Menshutkin, C. 1906, II, 1838.

¹¹⁾ H. Simonis и A. Elias, B. 48, 1499 (1915).

¹²⁾ M. Gomberg и L. H. Cone, A. 376, 225—227 (1910).

известны продукты присоединения тиоэфиров к солям следующих металлов:

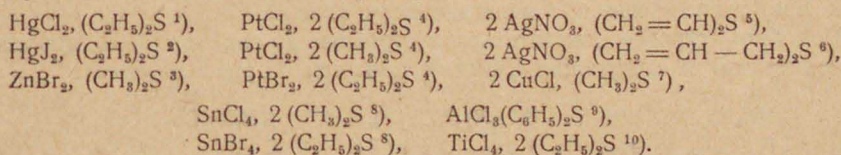
Одновалентные металлы:	Cu, Ag, Au.
Двухвалентные	Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg.
Трехвалентные	Al, Au.
Четырехвалентные	Ti, Sn, Pb.

Речь идет, следовательно, преимущественно об элементах групп никкеля, меди и цинка, расположенных в периодической системе рядом друг с другом:

Ni,	Cu,	Zn,
Pd,	Ag,	Cd,
Pt,	Au,	Hg.

Все эти элементы имеются налицо в вышеуказанной сводке; остальные три элемента, Al, Ti, Sn, занимают там совершенно изолированное положение.

Приводим здесь несколько примеров:



Платиновые соединения $\text{X}_2\text{Pt}, 2\text{R}_2\text{S}$ существуют в двух изомерных формах, соответствующих следующим формулам строения (плоская конфигурация)



Подробности смотри в главе о cis-trans-изомерных соединениях.

14. Гетерогенные продукты присоединения, содержащие нитриды (аммиак, амины, нитрилы)

Нитриды могут с таким же успехом, как галогениды, окиси, сульфиды и т. п., принимать участие в построении гетерогенных соединений. Из многочисленных известных нам в настоящее время нитридов мы примем во внимание, главным образом, аммиак, амины и нитрилы.

¹⁾ J. J. Abel, H. 20, 268 (1895).

²⁾ A. Werner и A. Maiborn, Z. a. Ch. 15, 14 (1897).

³⁾ G. Patein, Bl. (3) 3, 168 (1890); C. 1890, I, 639.

⁴⁾ C. W. Blomstrand, J. pr. (2) 27, 190 (1883); 38, 352 (1888); C. W. Blomstrand и C. Rudelius, там же, стр. 497; P. Klason, J. pr. (2) 67, 1 (1903); P. Klason и J. Wanselin, там же, стр. 41; P. Klason, B 28, 1493 (1895); L. Tschugaeff и W. Subbotin, B. 43, 1200 (1910); L. Tschugaeff и D. Fraenkel, C. r. 154, 33 (1912).

⁵⁾ F. W. Semmler, A. 241, 142 (1887).

⁶⁾ Beilstein, Aufl. IV, 1, 435.

⁷⁾ A. Werner и A. Maiborn, Z. a. Ch. 15, 13 (1897).

⁸⁾ A. Werner и P. Pfeiffer там же 17, 101 (1898).

⁹⁾ J. Boeseke, C. 1905, II, 228.

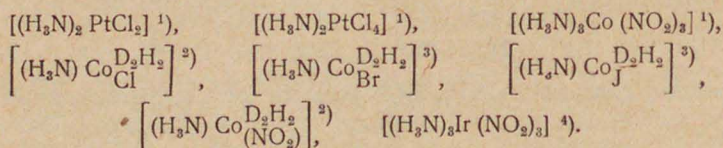
¹⁰⁾ E. Demarçay, Bl. (2) 20, 132 (1873); J. 1873, 516.

а) Соединения галогенидов и солей кислородных кислот с нитридами

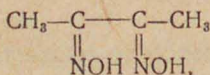
Если у галогенидов и солей кислородных кислот кислотные остатки находятся в неионогенной связи с центральным атомом, то нетрудно доказать, что вновь присоединяющиеся компоненты сначала дают типичные продукты присоединения (Anlagerungsverbindungen), при чем функция кислотных остатков не претерпевает изменений (см. теоретические соображения на стр. 38 и далее).

Соответствующие аммиачные соединения, как, например, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NH}_3$ и т. п., настолько слабо проводят в водном растворе электрический ток, что их кислотные остатки связаны явно неионогенным образом и не обнаруживаются с помощью обычных аналитических реакций. Из этого следует, однако, что характер связи кислотных остатков не изменяется в результате присоединения аммиака. Указанное обстоятельство может найти себе объяснение только в том случае, если мы примем, что молекулы NH_3 прямо связаны с металлическим атомом.

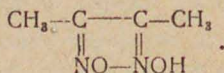
Подобное строгое доказательство строения до сих пор было проведено применительно к следующим „чистым продуктам присоединения“:



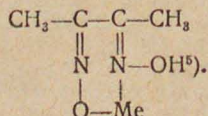
В этих формулах DH_2 означает молекулу диметилглиоксима:



знак DH означает, следовательно, одновалентный остаток диметилглиоксима:



Гидроксильный водород диметилглиоксима может легко быть замещен эквивалентом металла. Связанный таким образом металл далее может побочной валентностью связаться со второй NOH -группой (вероятно, через атом азота):



¹⁾ A. Werner и A. Miolati, Ph. Ch. 12, 48 (1893); 14, 510 (1894)

²⁾ L. Tschugaeff, B. 39, 2692 (1906).

³⁾ L. Tschugaeff, B. 40, 3499 (1907).

⁴⁾ A. Werner и O. de Vries, A. 364, 91 (1908).

⁵⁾ Последние данные о строении диоксиминов см. в дополнит. главе о новейшем развитии стереохимии. А. Г.



ОПЕЧАТКИ

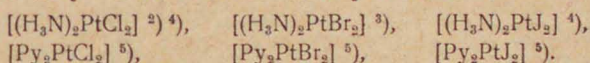
<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
162	24 сверху	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NO} - \text{NOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NO} \quad \text{NOH} \\ \end{array}$

Остаток ДН диметилглиоксима занимает, следовательно, при атоме металла два координационных места, так как он связан с ним главной и побочной валентностью (образование внутренней комплексной соли) ¹⁾.

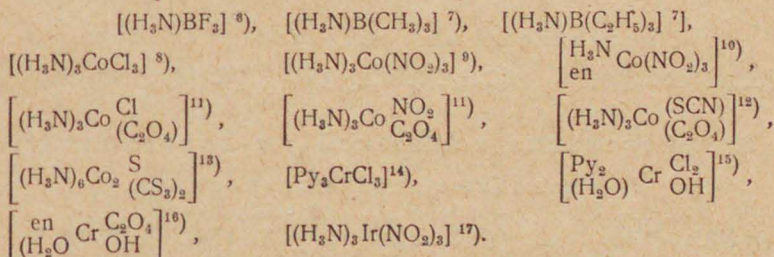
Для того, чтобы дать представление о том, сколь многочисленны уже сейчас чистые продукты присоединения среди металлоаммиачных солей и среди соответствующих соединений с нитрилами, мы приведем важнейшие примеры этого рода веществ. При этом приняты во внимание только такие соединения, общий характер которых дает возможность сделать однозначный вывод относительно их строения. Координационные числа отдельных центральных атомов могут быть определены прямо из формул.

1. Нейтральные комплексы с аммиаком и аминами

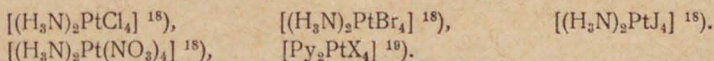
С двухвалентным центральным атомом:



С трехвалентным центральным атомом:



С четырехвалентным центральным атомом:



¹⁾ См. также главу „Внутренние комплексные соли“.

²⁾ A. Werner и A. Miolati, Ph. Ch. 12, 48 (1893); 14, 510 (1894).

³⁾ Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters, V (3), 531 (1915).

⁴⁾ L. Ramberg, Z. a. Ch. 83, 35 (1913).

⁵⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] 33, 504 (1886); S. G. Hedin, Om pyridinens platinabasers, стр. 8 (1887).

⁶⁾ W. G. Mixter, Am. 2, 157 (1880/81); J. 1881, 49; J. Davy, J. Phil. Transact. 1812, 368.

⁷⁾ E. Frankland, A. 124, 138, 150 (1862).

⁸⁾ A. Werner, B. 39, 2673 (1906).

⁹⁾ A. Werner и A. Miolati, Ph. Ch. 12, 48 (1893); 14, 510 (1894).

¹⁰⁾ A. Werner и A. Grün, B. 38, 4036 (1905).

¹¹⁾ (+ $\frac{1}{2}$ H₂O); A. Werner, Z. a. Ch. 15, 164 (1897).

¹²⁾ E. Bindschedler, Dissertation, Zürich 1901.

¹³⁾ O. F. Wiede и K. A. Hofmann, Z. a. Ch. 11, 379 (1896).

¹⁴⁾ P. Pfeiffer там же 24, 282 (1900).

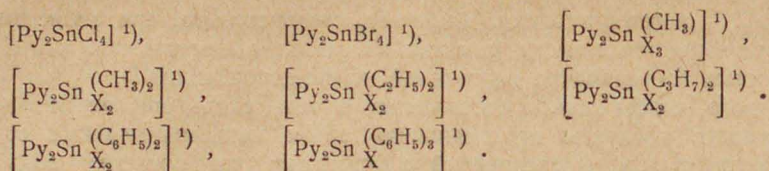
¹⁵⁾ P. Pfeiffer и M. Tapuach, B. 39, 1892 (1906).

¹⁶⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen, Aufl. IV, стр. 189.

¹⁷⁾ A. Werner и O. de Vries, A. 364, 91 (1908).

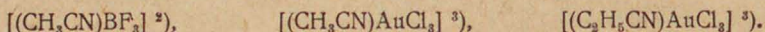
¹⁸⁾ Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters, 5, [III], 698 (1915).

¹⁹⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] 33, 504 (1886); S. G. Hedin, Om pyridinens platinabasers, стр. 8 (1887).

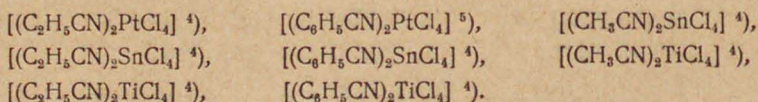


2. Нейтральные комплексы с нитрилами.

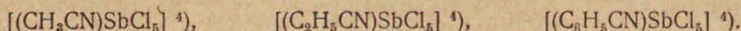
С трехвалентным центральным атомом:



С четырехвалентным центральным атомом:

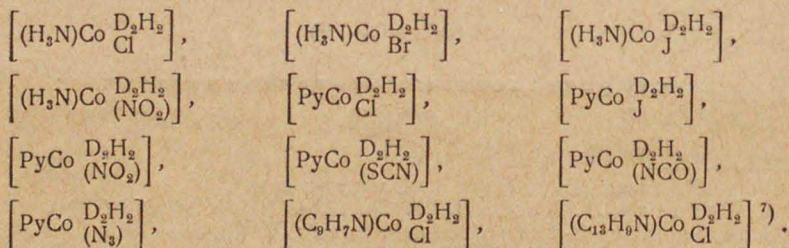


С пятивалентным центральным атомом:

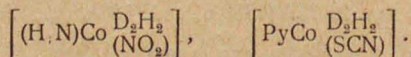


3. Нейтральные комплексы с α -диоксимами⁶⁾.

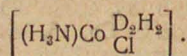
Производные диметилглиоксима:



Производные метилэтилглиоксима:



Производное метилглиоксима:



¹⁾ Р. Pfeiffer и сотрудники, Z. a. Ch. 71, 97 (1911).

²⁾ G. Patein, C. r. 113, 86 (1891); J. 1891, 670.

³⁾ A. Hinke, A. 106, 280 (1858).

⁴⁾ A. Hinke, A. 106, 280 (1858).

⁵⁾ L. Ramberg, B. 40, 2586 (1907).

⁶⁾ L. Tschugaeff, B. 40, 3504 (1907).

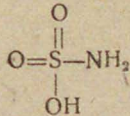
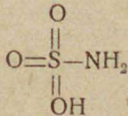
⁷⁾ $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$ = акридин.

Стр. Строка

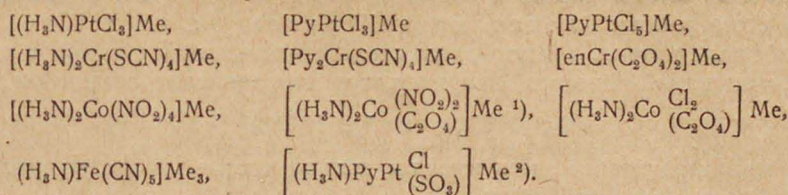
Напечатано

Должно быть

165 9 снизу



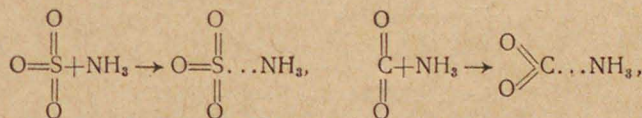
4. Соединения с отрицательными комплексными ионами:



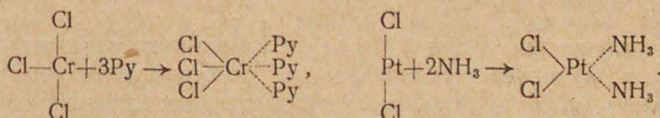
б) Соединения окисей и сульфидов с нитридами

Подобно галогенидам, окиси и сульфиды обладают способностью присоединять аммиак и амины.

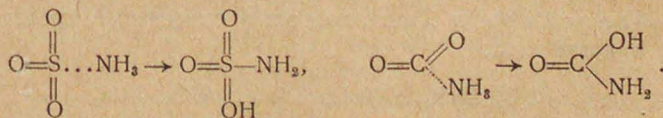
Не подлежит сомнению, что первичные реакции в обоих случаях совершенно тождественны, так что, следовательно, у окисей и сульфидов прежде всего происходит насыщение побочновалентных сил между центральным атомом окисей или сульфидов и атомом азота аммиака или амина, аналогично образованию соединения $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ из Cl_2Pt и NH_3 или Cl_3CrPy_3 из Cl_3Cr и Py :



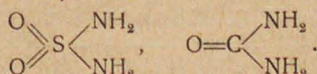
аналогично:



Однако, в то время как в случае галогенидов металлов продукты присоединения остаются в неизменном виде, продукты присоединения окисей (и сульфидов), вообще говоря, претерпевают перегруппировку в обычные так называемые валентные соединения. Этот процесс обусловлен двухвалентностью кислорода³⁾ и сопровождается миграцией водорода:



Так возникают монамиды двуосновных кислот, а в наших примерах — сульфаминовая кислота и карбаминовая кислота; эти последние кислоты являются переходными формами от серной кислоты и угольной кислоты к сульфамиду и карбамиду (мочевине):



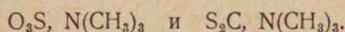
¹⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch, 11, 440 (1896).

²⁾ J. Ostromisslensky и A. Bergmann, B. 43, 2768 (1910).

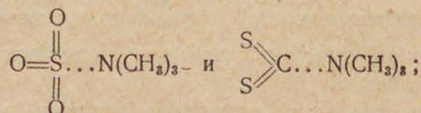
³⁾ См., однако, ниже поведение CrO_4 по отношению к NH_3 .

Подобные амиды кислот в большом числе известны для фосфора [см. прежде всего работы Гладстона и Хольмса ¹⁾], а также Штока ²⁾].

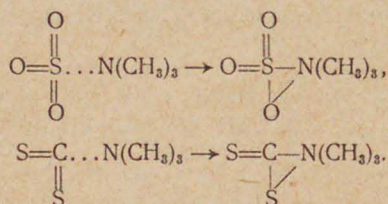
Особенный интерес представляют соединения окисей и сульфидов с третиными аминами. Известны, например, триметиламиновые соединения:



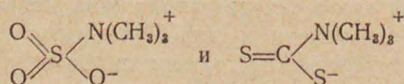
По всей вероятности здесь имеются налицо чистые продукты присоединения, обладающие формулами:



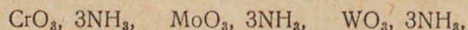
однако, не исключено, что и здесь во второй фазе образуются обычно-валентные соединения в соответствии с формулами:



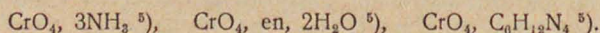
В таком случае мы имели бы дело с бетаино-подобными веществами, которые, исходя из новейших взглядов на строение бетаинов ³⁾, во всяком случае должны были бы быть рассматриваемы как дипольные соединения, обладающие формулами:



Из аммиачных и аминовых соединений окисей мы приведем еще описанные Розенгеймом и Якобсоном ⁴⁾ соединения трехокисей хрома, молибдена и вольфрама:



а также интересные подобные аммиакатам солей соединения четырехокиси хрома CrO_4 :



¹⁾ J. H. Gladstone и J. D. Holmes, Soc. 17, 225 (1864); 18, 1 (1865); 19, 290 (1866); 21, 64, 261 (1868); 22, 15 (1869); C. 1865, 353; 1866, 342, 779; 1868, 278, 849.

²⁾ A. Stock, B. 39, 1967 (1906).

³⁾ P. Pfeiffer, B. 55, 1762 (1922); P. Pfeiffer и G. Haefelin, B. 55, 1769 (1922).

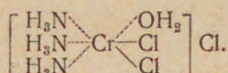
⁴⁾ A. Rosenheim и F. Jacobsohn, Z. a. Ch. 50, 297 (1906).

⁵⁾ K. A. Hofmann, B. 39, 3181 (1906).

Для соединения $\text{CrO}_4, 3\text{NH}_3$ А. Вернер¹⁾ определенно доказал форму строения:

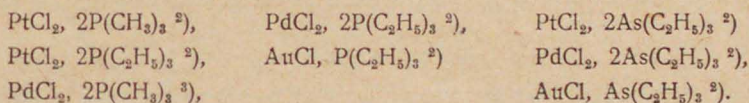


с координативно шестивалентным атомом хрома. Ему удалось при действии концентрированной соляной кислоты перевести аммиакат в сильно дихроитичный дихлороаквотриамминхромхлорид:

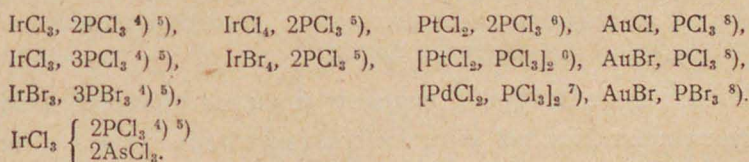


15. Гетерогенные продукты присоединения с фосфидами, арсенидами и т. п.

Фосфины, арсины и т. п. ведут себя в отношении образования продуктов присоединения аналогично аммиаку и аминам. Приводим следующие примеры фосфиновых и арсиновых соединений:



Большой интерес представляют состоящие в близком родстве с этими соединениями продукты присоединения треххлористого и трехбромистого фосфора, а также треххлористого мышьяка к солям благородных металлов, из которых здесь приводятся самые важные:



Химические свойства этих соединений дают нам возможность глубоко заглянуть в тайну их строения. Как известно, атомы хлора в молекулах треххлористого фосфора и треххлористого мышьяка легко обмениваются на гидроксилы или алкоксилы при действии воды или спирта. Наоборот, атомы хлора, связанные с платиной, палладием, иридием и золотом, с этими

¹⁾ А. Werner, B. 39, 2663 (1906).

²⁾ А. Cahours и Н. Gal, C. r. 70, 897, 1380 (1870); 71, 208 (1870); C. 1870, 451, 501.

³⁾ А. Werner, „Neuere Anschauungen“, Aufl. IV, стр. 189.

⁴⁾ G. Geisenheimer, C. r. 110, 1004, 1336 (1890); 111, 40 (1890)

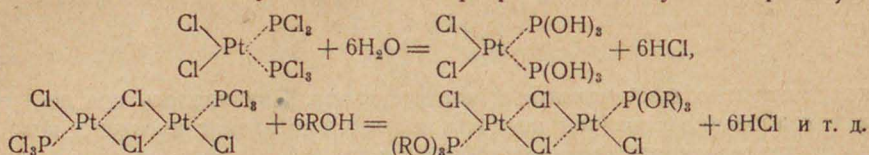
⁵⁾ G. Geisenheimer, A. ch. [6] 23, 284 (1891).

⁶⁾ А. Rosenheim и W. Loewenstamm, Z. a. Ch. 37, 394 (1903); бы-молекулярность соединений доказана определением молекулярного веса соответственных сложных эфиров.

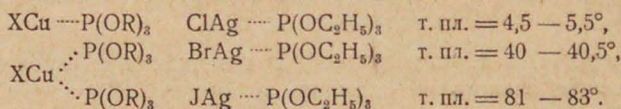
⁷⁾ E. Fink, C. r. 115, 176 (1892); W. Strecker и M. Schurig, B. 42, 1771 (1909); молекулярный вес определен экспериментально.

⁸⁾ L. Lindet, C. r. 98, 1382 (1884); 101, 164 (1885).

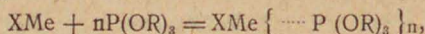
реактивами во взаимодействие не вступают. В соответствии с этим мы при действии воды или спирта наблюдаем превращения следующего рода ¹⁾:



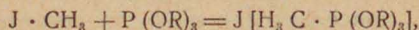
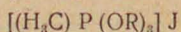
Так получаются соединения солей благородных металлов с эфирами фосфористой кислоты и с фосфористой кислотой; последние соединения представляют собой высоко-основные кислоты. Соединения с эфирами фосфористой кислоты могут быть, по Арбузову ²⁾, получены также для галогенидов одновалентной меди и одновалентного серебра:



Они получаются путем прямого присоединения компонентов друг к другу подобно уравнению



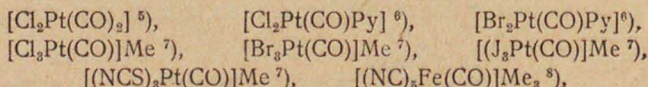
которое совершенно соответствует уравнению образования соединений:



полученных Михаэлисом и Кэнэ ³⁾; разница заключается лишь в том, что при образовании фосфониевых солей атом иода вытесняется во внешнюю сферу (так как углерод характеризуется координационным числом 4) и таким образом переводится в ионогенное состояние.

16. Гетерогенные продукты присоединения, содержащие карбиды

Продукты присоединения неорганических карбидов к соединениям другого рода пока встречаются редко. Кроме соединения карбида церия с окисью церия $\text{CeC}_2, 2\text{CeO}_2$ ⁴⁾ мы знаем еще ряд соединений металлических солей с окисью углерода, в которых окись углерода играет роль аммиака, т. е. занимает одно координационное место; примерами соединений подобного рода могут служить следующие:



¹⁾ Относительно формулы строения $[\text{PtCl}_2, \text{PCl}_3]_2$ см. соображения на стр. 62, а также в главе о многоядерных соединениях.

²⁾ A. Arbusow, B. 38, 1171 (1905); A. Arbusow и A. Kartaschow, C. 1913, I, 1394.

³⁾ Michaelis и R. Kaehne, B. 31, 1048 (1898).

⁴⁾ J. Sterba, C. r. 134, 1056 (1902).

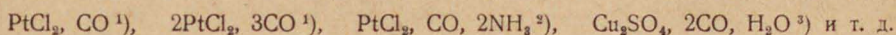
⁵⁾ Chavastelon, C. r. 126, 1810 (1898).

⁶⁾ F. Foerster, B. 24, 3751 (1891).

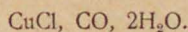
⁷⁾ W. C. Zeise, Ann. d. Physik 21, 497, 542 (1831); 40, 234 (1837).

⁸⁾ J. A. Müller, C. r. 104, 992 (1887).

к ним примыкают еще некоторые соединения, строение которых пока не выяснено:



Теоретически особенно важно полученное Маншо⁴⁾ и подробно им исследованное соединение хлористой меди с окисью углерода, заключающее еще две молекулы воды:

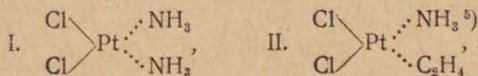


Оно в твердом состоянии легко теряет окись углерода и в водном растворе находится в состоянии диссоциационного равновесия с компонентами. Согласно Маншо, соединение это по своим свойствам близко к диссоциирующему этиленовому соединению $\text{CuCl}, \text{C}_2\text{H}_4, n\text{H}_2\text{O}$, а также является аналогом карбоксигемоглобина, типичного молекулярного соединения, в котором окись углерода связана с железом.

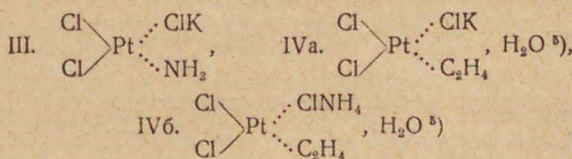
Из соединений солей металлов с углеводородами в первую очередь надлежит упомянуть соединения с этиленом. Особенно характерны соединения платиновых солей, в которых этилен, несмотря на два ненасыщенных атома углерода, подобно аммиаку, занимает только одно координационное место, при чем, повидимому, оба ненасыщенных атома углерода образуют сообща поле родства.

Аналогия этилена с аммиаком при построении комплексных платиновых солей видна очень хорошо на следующих примерах:

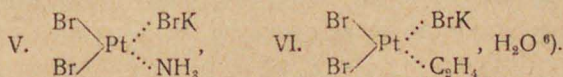
Дихлородиамминплатине (I) совершенно соответствует дихлороамминэтиленплатина (II):



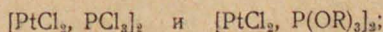
трихлороамминплатоату (III) — трихлорэтиленплатоат (IVa или IV6):



и трибromoамминплатоату (V) — трибromoэтиленплатоат (VI)



Особое положение занимает этиленовое соединение $\text{PtCl}_2, \text{C}_2\text{H}_4^5)$; оно по своему составу напоминает соединения:



¹⁾ Chavastelon, C. R. **126**, 1810 (1898).

²⁾ P. Schützenberger, C. r. **70**, 1288 (1870) (отсутствуют анализы).

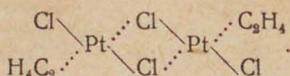
³⁾ C. Chojnaki, Z. **1870**, 420.

⁴⁾ W. Manchot и J. N. Friend, A. **359**, 100 (1908).

⁵⁾ W. C. Zeise, Ann. d. Physik **21**, 497, 542 [1831]; **40**, 234 (1837); K. Birnbaum, A. **145**, 69 (1868); S. M. Jörgensen, Z. a. Ch. **24**, 153 (1900).

⁶⁾ C. Chojnacki, Z. **1870**, 421; J. **1870**, 510.

возможно, что и его формулу следует удвоить и писать следующим образом:

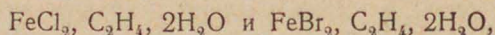


Соединение это легко присоединяет аммиак и соли щелочных металлов и таким образом переходит в вышеуказанные комплексные соединения.

С хлороплатоатом $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{NH}_4$ сходно иридиевое соединение $[\text{IrCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{NH}_4$ ¹⁾, напротив того, иридиевая соль $[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2](\text{NH}_4)_2$ ¹⁾ принадлежит к типу, который в платиновом ряду отсутствует.

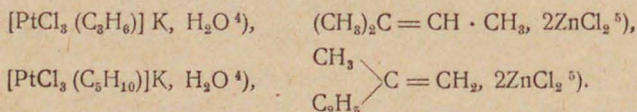
В то время, как в этих платиновых, а также иридиевых солях молекулы этилена связаны довольно прочно, приготовленное Маншо соединение хлористой меди, $\text{CuCl}, \text{C}_2\text{H}_4, n\text{H}_2\text{O}$ ²⁾ представляет собой легко подвергающееся разложению вещество, во многих отношениях аналогичное этиленовому соединению гемоглобина.

Описанных в литературе этиленсодержащих солей железа

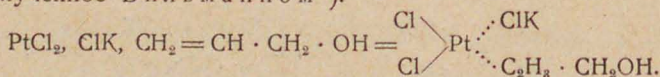


согласно Маншо и Газу³⁾, не существует.

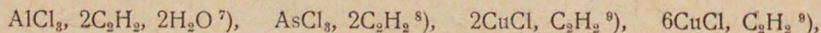
Следующие примеры показывают, что и гомологи этилена могут присоединяться к солям металлов:



К этим соединениям мы добавим еще интересное соединение с аллиловым спиртом, полученное Бильманном⁶⁾:



Далее следует упомянуть ацетиленовые соединения:



химическая природа которых еще не выяснена.

В деле получения продуктов присоединения ароматических углеводородов к солям металлов особенно велики заслуги Б. Меншуткина¹⁰⁾. Путем

¹⁾ S. P. Sadtler, Bl. (2) 17, 54 (1872); C. 1872, 156; Beilstein, Aufl. III, 1, 113.

²⁾ W. Manchoti W. Brandt. A. 370, 286 (1910).

³⁾ W. Manchoti J. Haas, B. 45, 3052 (1912).

⁴⁾ K. Birnbaum, A. 145, 72, 75 (1868).

⁵⁾ Kondakow, R. 25, 864 (1892); R. 26, 1012 (1893); Beilstein, Aufl. IV, 1, 213.

⁶⁾ E. Billmann, B. 33, 2196 (1900); о подобных соединениях см. E. Billmann и A. C. Andersen, B. 36, 1565 (1903); E. Billmann и A. Hoff, R. 36, 306 (1917); C. 1917, I, 562.

⁷⁾ W. E. Henderson и W. C. Gangloff, C. 1917, I, 561.

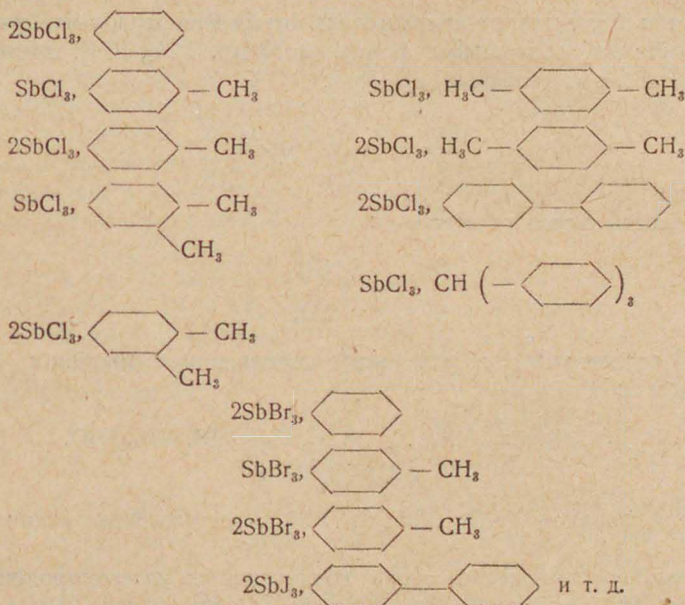
⁸⁾ O. A. Dafert, M. 40, 313 (1919).

⁹⁾ Beilstein, Aufl. IV, 1, 240.

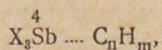
¹⁰⁾ B. Menshutkin, C. 1910, I, 164—169; 1910, II, 378—382; 1911, II, 751; 1912, I, 408—410, 807; 1912, II, 1438—1439; 1913, I, 805.

изучения диаграмм застывания, он с достоверностью доказал существование многочисленных соединений этого рода.

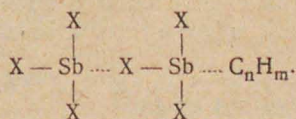
Согласно Меншуткину¹⁾, не существует соединений ароматических углеводородов, в состав которых входили бы MgBr_2 , MgJ_2 , AlCl_3 и AlBr_3 ; напротив того SbCl_3 и SbBr_3 обнаруживают ярко выраженное сродство к углеводородам, как показывают следующие примеры:



Как видно из этого обзора, все продукты присоединения довольно просты по составу. На одну молекулу углеводорода приходится или одна или две молекулы соли сурьмы, совершенно независимо от того, сколько ненасыщенных атомов углерода содержит углеводород. Строение соединений, в которых соотношение молекул равно 1 : 1, следует понимать таким образом, что побочная валентность атома сурьмы насыщается объединенным полем сродства ненасыщенных углеродных атомов углеводорода²⁾:



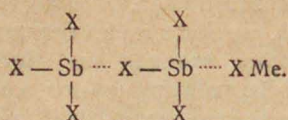
так что сурьма в этих веществах обладает координационным числом 4. Для соединений $2\text{SbX}_3, \text{C}_n\text{H}_m$ мы примем, что углеводород присоединяется к бимолекулярной форме сурьмяной соли:



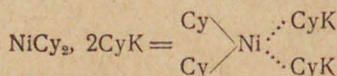
¹⁾ В. Menschutkin, С. 1910, 1, 167.

²⁾ Р. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen (1922), S. 164.

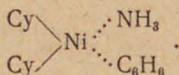
Такое представление находится в соответствии с существованием двойных сурьмяных солей типа:



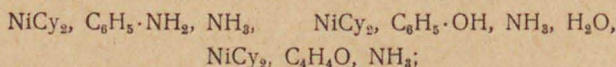
Гофман и Кюсперт¹⁾ нашли очень интересное бензолное соединение цианистого никкеля, обладающее формулой $\text{NiCy}_2, \text{C}_6\text{H}_6, \text{NH}_3$. Этому соединению по аналогии с двойным цианидом:



следует приписать формулу строения:



Совершенно аналогичный состав имеют соединения с анилином, фенолом и фурфураном¹⁾:

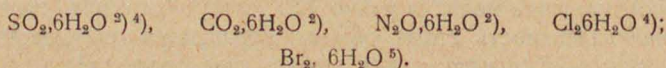


тиофеновое производное $2\text{NiCy}_2, \text{C}_4\text{H}_4\text{S}, 3\text{NH}_3$ имеет несколько отличающийся состав.

Совсем особое положение среди соединений с углеводородами занимают гексагидраты метана, этилена, ацетилена и хлористого метила, исследованные Вилларом²⁾ и де Форкраном³⁾:



Они совершенно соответствуют чисто неорганическим гидратам:



По всей вероятности здесь в качестве центров координации действуют целые молекулы углеводорода, двуокиси серы, двуокиси углерода и т. д., группируя вокруг себя молекулы H_2O по углам октаэдра.

В. ПРОДУКТЫ ВНЕДРЕНИЯ (EINLAGERUNGSVERBINDUNGEN)

При образовании соединений высшего порядка путем присоединения аммиака, аминов, сульфидов, воды и т. п. к соединениям MeX_n наблюдается

¹⁾ К. А. Hofmann и F. Küspert, Z. a. Ch. 15, 206 (1897). К. А. Hofmann и H. Arnoldi, B. 39, 339 (1906).

²⁾ M. Villard, A. ch. (7) 11, 360, 367, 383 (1897).

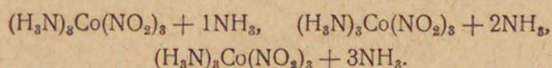
³⁾ de Forcrand, C. r. 135, 959 (1902); он принимает для гидрата этилена $7\text{H}_2\text{O}$.

⁴⁾ M. A. Bouzat, C. r. 176, 253 (1923).

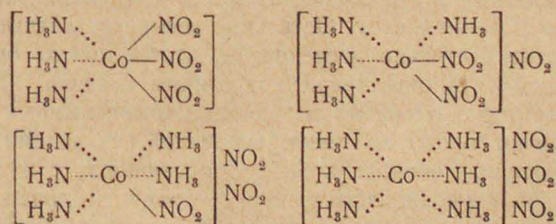
тот важный факт, что сначала не происходит изменения функции остатков X ; только после присоединения определенного числа молекул A к MeX_n , вступление в комплекс каждой дальнейшей молекулы A сопровождается изменением функции отрицательного остатка X , первоначально неионогенная связь которого превращается в ионогенную. Этот процесс продолжается до утраты всеми остатками X первоначального характера и перехода их в ионогенное состояние. Соединения, образующиеся в результате подобного изменения функции отрицательных остатков, называют *продуктами внедрения*. Если вследствие реакции присоединения *все* отрицательные остатки приобрели характер ионов, то речь идет о *полных продуктах внедрения*; в *частичных продуктах внедрения* часть отрицательных остатков содержится в исходном неионогенном состоянии.

Относящиеся к продуктам внедрения руководящие теоретические представления сейчас будут подробно пояснены нами на некоторых характерных примерах.

Продукты внедрения, производящиеся от трехвалентного кобальта. Кобальтинитрит, $Co(NO_2)_3$, присоединяет три молекулы NH_3 , при чем ни один из остатков NO_2 не претерпевает изменения функции. При дальнейшем действии NH_3 на $(H_3N)_3Co(NO_2)_3$ шаг за шагом образуются соединения:



Каждая из вновь присоединяющихся молекул аммиака вызывает изменение функции одного остатка NO_2 , который отныне приобретает ионогенный характер; таким образом, принимая во внимание развитую на стр. 48 и далее общую теорию продуктов внедрения, мы имеем следующие переходы:

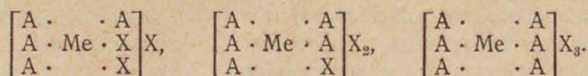


Больше трех молекул NH_3 к $(H_3N)_3Co(NO_2)_3$ не присоединяется. Следовательно, в данном случае процесс образования продуктов внедрения начинается с того момента, когда у центрального атома более не имеется свободных координационных мест; кончается же этот процесс в том случае, если все отрицательные остатки претерпели перемену функции, т. е. если все шесть координационных мест кобальта замещены аммиаком.

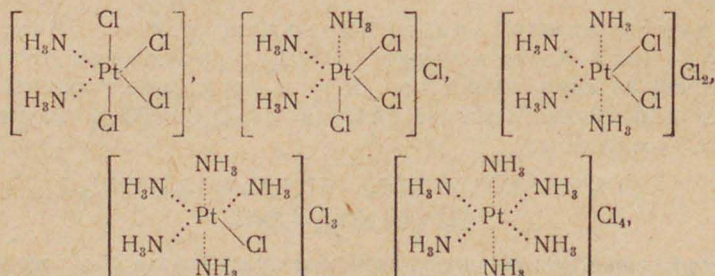
Следовательно, определяющим фактором при образовании частичных и полных продуктов внедрения кобальта является его координационное число; оно регулирует начало и конец внедрения аммиака.

Если мы для наших реакций присоединения возьмем, вместо аммиака, амины или воду, или, вместо кобальтисоли, соль трехвалентного хрома, родия, иридия и т. п., то получим совершенно аналогичные реакции, так

что для продуктов внедрения солей трехвалентных металлов мы можем установить следующие общие формулы:

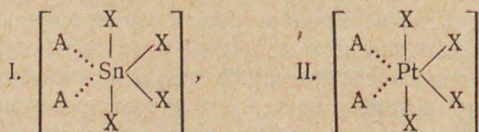


Продукты внедрения, производящиеся от четырехвалентной платины. Нитриту $Co(NO_2)_3$ соответствует в данном случае хлорид $PtCl_4$ с той лишь разницей, что у $PtCl_4$ без изменения функции атомов хлора присоединяются только две молекулы NH_3 . Начиная с третьей молекулы NH_3 , здесь также каждая вновь присоединяющаяся молекула переводит один отрицательный остаток в ионогенное состояние; после того, как все отрицательные остатки стали ионогенными, прекращается всякое дальнейшее присоединение NH_3 . Следовательно, для хлорной платины мы имеем следующий переходный ряд:



который известен весь без пробелов.

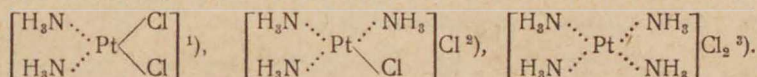
Так как четырехвалентная платина обладает координационным числом 6, то мы видим, что и у этого элемента состав продуктов внедрения регулируется координационным числом. Остальные четырехвалентные металлы в этом отношении еще не настолько исследованы, чтобы можно было с достоверностью утверждать, что они вполне аналогичны платине. Хотя от галогенидов четырехвалентного олова производятся многочисленные продукты присоединения, однако олово не имеет особенной тенденции к образованию продуктов внедрения. Соединения SnX_4 присоединяют с большой легкостью две молекулы, при чем возникают типичные продукты присоединения (I), которые по своему составу совершенно соответствуют платиновым соединениям (II) ¹⁾:



Однако, тем самым способность атома олова к присоединению оказывается исчерпанной; отрицательные остатки X вообще не оттесняются во вторую сферу.

¹⁾ Р. Pfeiffer, A. 376, 310 (1910); Z. a. Ch. 71, 97 (1911); Р. Pfeiffer и О. Halperin, там же, 87, 335 (1914).

Продукты внедрения, производящиеся от двухвалентной платины. Можно было бы ожидать, что у солей двухвалентной платины сначала к атому платины присоединятся 4 молекулы NH_3 , после чего начнется внедрение NH_3 ; тогда и в этом случае образование продуктов внедрения определялось бы координационным числом 6. Однако, в действительности внедрение наступает значительно раньше. Уже третья молекула NH_3 внедряется между платиной и атомом хлора; четвертая молекула NH_3 переводит и второй атом хлора в ионогенное состояние, после чего способность к присоединению аммиака оказывается исчерпанной. Следовательно, переходный ряд продуктов внедрения, производящихся от двухвалентной платины, имеет следующий вид:



В первом из этих соединений, которое, как мы увидим позже, существует в двух стереоизомерных формах, оба атома хлора прочно связаны с платиной, следовательно, не вступают во взаимодействие с азотнокислым серебром [предполагается реакция на холоду. А. Г.]. Во втором соединении один атом хлора имеет характер иона, в последнем же оба атома хлора связаны ионогенно. Эта разница в характере связи отдельных атомов хлора особенно ясно обнаруживается в поведении трех указанных соединений по отношению к тетрахлороплатоату калия (хлороплатиниту калия) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$:

1. $\left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right]$; не реагирует с $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$;
2. $2 \left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_3 \end{array} \right] \text{Cl} + \text{K}_2[\text{PtCl}_4] \rightarrow \left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_3 \end{array} \right]_2 [\text{PtCl}_4]^{2)};$
3. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{K}_2[\text{PtCl}_4] \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]^{4)}.$

Если приписать платине в двухвалентном состоянии координационное число 4, то получается простое объяснение состава приведенных комплексных соединений и становится понятным, что внедрение аммиака начинается уже после присоединения двух молекул NH_3 и что всего могут быть присоединены только четыре молекулы NH_3 . То обстоятельство, что координационное число атома платины является функцией его валентности, не кажется нам более непонятным, так как благодаря новейшим воззрениям, касающимся природы валентных сил, мы знаем, что имеющиеся налицо в центрах комплексных платиновых солей ионы платины Pt^{++} и Pt^{++} различны по характеру электронной конфигурации⁵⁾.

¹⁾ cis-Соединения: М. Peyrone, А. 51; 1 (1844); trans-соединения: J. Reiset, С. г. 18, 1103 (1844); cis- и trans-соединения: L. Ramberg, Z. a. Ch. 83, 35 (1913).

²⁾ А. Cossa, С. 1895, 1, 421; А. Werner и А. Miolati, Ph. Ch. 14, 510 (1894).

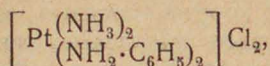
³⁾ Р. T. Cleve, On ammoniacal Platinum Bases, Stockholm 1872; М. Peyrone, А. 55, 209 (1845).

⁴⁾ G. Magnus, Ann. Physik 14, 242 (1828); L. Tschugaeff и W. Subbotin, В. 43, 1200 (1910).

⁵⁾ То обстоятельство, что Pt^{II} имеет координационное число 4, а Pt^{IV} — координационное число 6, находит себе весьма простое объяснение с точки зрения теории Косселя [см. доп. „О природе сил комплексообразования“. А. Г.].

Вопрос о том, может ли двухвалентная платина при каких-либо условиях показывать координационное число 6, решился лишь недавно.¹⁾

Правда, уже Клевей²⁾ доказал, что соответствующее платотетрамминхлориду, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, анилиновое соединение,



присоединяет еще одну молекулу анилина. Однако, весьма возможно, что третья молекула анилина трианилинового соединения Клевей вовсе не связана с атомом платины, а что связь эта осуществляется при посредстве остаточных валентных сил, исходящих от всего комплексного радикала. Доказано, что в соединениях олова с пиридином:³⁾

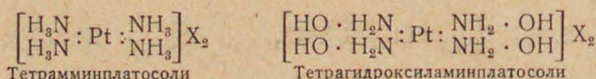


в соединениях хлорного хрома⁴⁾

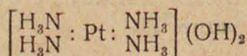


и в многочисленных гидратах солей металлов часть присоединяющихся компонентов находится вне комплексного радикала.

Возможно, что тетрагидроксиламинплатогидроксид представляет собой соединение с координативно-шестивалентной платиной. Платосоли дают с четырьмя молекулами гидроксиламина очень характерные комплексные соединения, сходство которых с тетраамминплатосолями настолько велико, что аналогия строения обоих рядов солей не вызывает никаких сомнений⁵⁾:



В то время, однако, как в тетраамминном ряду гидроокись является сильным основанием, легко растворимым в воде и притягивающим двуокись углерода из воздуха, т. е. ведет себя подобно гидроокиси щелочных металлов, тетрагидроксиламинплатогидроксид в воде не растворяется и не обнаруживает щелочного характера, совершенно аналогично так называемым гидроксосоединениям, т. е. соединениям, в которых гидроксил прямо связан с тяжелым металлом. Если мы захотим выразить эту характерную разницу, изобразив строение указанных соединений, то нам придется приписать платотетраммингидроксиду, обладающему определенно щелочными свойствами, формулу



с ионегенно связанными гидроксильными группами, между тем как отличающийся по свойствам тетрагидроксиламинплатогидроксид мы можем рассма-

¹⁾ [См. стр. 410 и далее А. Г.].

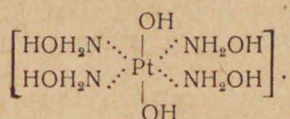
²⁾ P. T. Cleve, K. Sv. Vet. Akad. Handl. 10, No 19, 76 (1872).

³⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 71, 97 (1911).

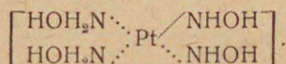
⁴⁾ P. Pfeiffer, B. 33, 2689 (1900).

⁵⁾ W. Lossen, A. 160, 247 (1871); H. Alexander, Dissertation, Königsberg 1887; C. 1887, 1254; A. 246, 244; C. 1888, 1027.

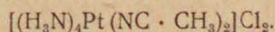
тривать как гидроксосоединение, обладающее формулой:



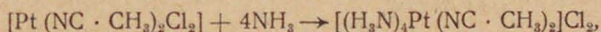
При таком воззрении последнее соединение было бы представителем соединений двухвалентной платины с координационным числом 6. Однако, не исключена возможность, что гидроксиламиновое соединение представляет собою гидратированный



Совершенно определенно мы должны принять координативно шестивалентную платину в описанных Чугаевым и Лебединским¹⁾ стереоизомерных хлоридах, обладающих формулой:



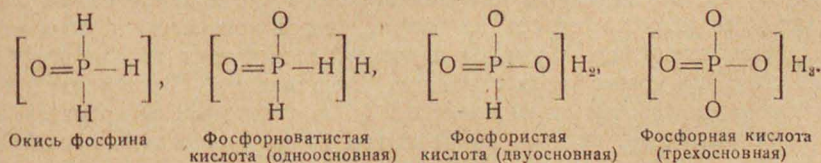
Указанные авторы получили оба эти стереоизомерные хлорида при действии аммиака на оба стереоизомерные соединения, обладающие формулой $[\text{Pt}(\text{NC} \cdot \text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Указанные соединения в соответствии с уравнением:



присоединяют четыре молекулы NH_3 , при чем происходит ионизация обоих атомов хлора.

Насколько далеко заходит аналогия в строении молекулярных соединений и соединений первого порядка, видно из сравнения молекулярных соединений ряда платосолей с кислородными соединениями фосфористого водорода²⁾.

Принимая, что к PH_3 может присоединиться от одного до четырех атомов кислорода, получим следующий переходный ряд:



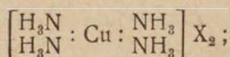
Из рассмотрения этого ряда мы видим, что к PH_3 непосредственно примыкает „чистый продукт присоединения“ — оксид фосфина $\left[\text{P}^{\text{H}_3} \text{O} \right]$, хорошо известная в форме ее алкильных производных; дальнейшее присоединение кислорода происходит путем постепенного внедрения атомов кислорода, при чем внедрение каждого атома кислорода сопровождается переходом в ионогенное состояние атома водорода. Когда все атомы водорода стали ионогенными, то окисление закончено. Кислородные атомы, следовательно,

¹⁾ L. Tschugaeff и W. Lebedinski, C. r. 161, 563, (1915); C. 1916, I, 360.

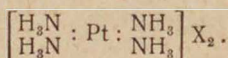
²⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 8, 195 (1895).

играют в этом случае ту же роль, что и молекулы аммиака в аммиачных соединениях платосолей; фосфор в своих кислородных соединениях, подобно платине в молекулярных соединениях платоряда, обладает координационным числом 4.

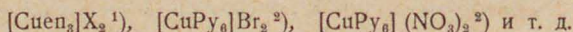
Продукты внедрения, производящиеся от двухвалентной и одновалентной меди. В тетраминных соединениях купросолей CuX_2 , 4NH_3 оба отрицательные остатка связаны ионногенно, так что строение этих соединений мы должны изображать следующим образом:



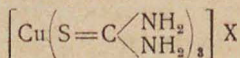
они как по составу, так и по строению в полной мере соответствуют тетраминным солям двухвалентной платины:



В этих продуктах внедрения медь обнаруживает координационное число 4. Однако, в то время как координационное число двухвалентной платины в бесчисленном количестве соединений почти без исключения равно 4, у меди нам известно немало соединений, в которых мы должны приписать центральному атому координационное число 6, что, однако, отнюдь не связано с изменением валентности меди:



Необходимы ли в этих соединениях все шесть молекул амина для того, чтобы обусловить ионизацию отрицательных остатков, нам неизвестно; может быть и здесь для этого достаточно четырех присоединяющихся молекул (первичное присоединение двух, затем внедрение еще двух), так что „избыточные“ две присоединяющиеся молекулы заполняют два еще свободных координационных места при атоме меди, *после* того как отрицательные остатки уже вытеснены во вторую сферу. Если бы это было так, то перед нами был бы случай, когда знание координационного числа центрального атома не давало бы прямого ответа на вопрос, когда кончается присоединение и начинается внедрение. Будущее покажет, потребуется ли для подобных случаев создание новых вспомогательных представлений. Вернер ввел понятие *ионогенного побочно валентного числа*, под которым он подразумевает число, показывающее, сколько компонентов может присоединить центральный атом до начала внедрения. Ионогенное побочно валентное число для трехвалентного кобальта равнялось бы 3, для двух- и четырехвалентной платины 2 и для двухвалентной меди также 2. Одновалентной меди во многих случаях также следовало бы приписать побочно валентное число 2, так как Кольшюттеру³⁾ удалось показать, что купросоли с тиомочевой дают продукты внедрения:

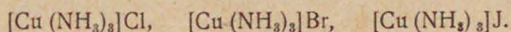


¹⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 21, 201 (1899).

²⁾ P. Pfeiffer и V. Pimmer, Z. a. Ch. 48, 104, 109 (1906).

³⁾ V. Kohnschütter, B. 36, 1151 (1903).

(с двумя присоединившимися и одной внедрившейся молекулой тиомочевины). Далее, благодаря работам Бильца¹⁾ мы знаем, что купрагалогениды максимально присоединяют три молекулы NH_3 , при чем получают соединения, которые вряд ли могут быть формулируемы иначе, чем в виде $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$

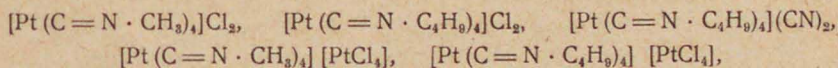


При специальном обсуждении продуктов внедрения мы сначала займемся гомогенными соединениями, а затем гетерогенными. В остальном мы распределим материал согласно природе присоединяющихся компонентов, при чем во всех случаях сперва будут рассмотрены полные, а затем частичные продукты внедрения.

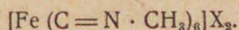
Гомогенные типы

1. Продукты внедрения, производящиеся от карбидов

Сюда принадлежат некоторые ряды солей с изонитрилами в качестве присоединяющихся компонентов; в них центральный атом металла связан побочными валентностями с углеродом молекул изонитрила. Следует упомянуть следующие полученные Чугаевым и Теару²⁾ изонитрильные соединения платосолей:



затем изонитрильные соединения железа, полученные Гартлеем³⁾.



Эти последние соединения образуются путем метилирования ферроцианидов; были приведены специальные доказательства того, что в них метил связан с азотом.

2. Металлоаммиачные соли. (Полные продукты внедрения)

Сообразно с нашими теперешними воззрениями, мы должны подразделить металлоаммиачные соли, поскольку они являются полными продуктами внедрения, на октаминовые, гексаминовые, тетраминовые и триаминавые соли. Существуют ли среди полных продуктов внедрения такие промежуточные формы, как гептамины и пентамины, представляется сомнительным; во всяком случае, немногочисленные соединения с семью и пятью молекулами NH_3 нуждаются еще в подробном исследовании.

а) Соединения с комплексными радикалами $[\text{MeA}_6]$

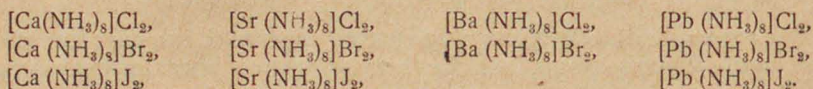
Достоверное доказательство существования октаминовых металлических солей было получено лишь недавно. Здесь особенно важно констатирование

¹⁾ W. Biltz и W. Stollenwerk, Z. a. Ch. 119, 97 (1921).

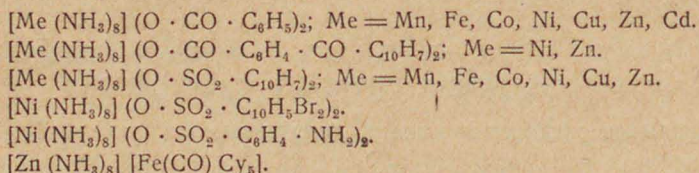
²⁾ L. Tschugaieff и P. Teearu B. 47, 568, 2643 (1914).

³⁾ E. G. J. Hartley, Soc. 97, 1066, 1725 (1910); 99 1549 (1911); 101, 705 (1912); C. 1910, II, 293, 1373; 1911, II, 1126; 1912, II, 329.

Бильцем и Гюттигом¹⁾ того обстоятельства, что щелочноземельные и свинцовые галогениды, при пропускании над ними аммиака, как правило, максимально присоединяют 8 молекул NH_3 . Так образуются соединения типа $(\text{MeA}_8)\text{X}_2$, в которых мы должны принять координативно восьмивалентные центральные атомы. Получены следующие соединения этого типа:



Замечательно то обстоятельство, что из двенадцати исследованных галогенидов кальциевого, стронциевого, бариевого и свинцового ряда только иодид бария присоединяет 10 молекул NH_3 ; о строении образующегося таким образом декамина еще нельзя высказаться определенно. Вообще аммиакаты щелочноземельных и свинцовых галогенидов мало пригодны для исследования строения, ибо они, при прибавлении воды, в сильной степени распадаются на составные компоненты. Следует еще указать на установленное Эфраимом²⁾ правило, согласно которому октамины во многих случаях производятся от таких солей, кислотные остатки которых имеют относительно большой объем; описаны следующие соли:

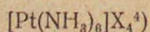


б) Соединения с комплексными радикалами $[\text{MeA}_6]$

Соединения этой группы чрезвычайно многочисленны; они содержат положительный комплексный радикал с центральным металлическим атомом и шестью координированными молекулами аммиака или амина. Валентность комплексного радикала $[\text{MeA}_6]$ равна валентности центрального атома, так как молекулы аммиака связаны с ним при посредстве побочных валентностей. Известны гексамминовые соли с четырехвалентными, трехвалентными, двухвалентными и одновалентными центральными атомами. По аналогии с исследованными ранее, имеющими желтую окраску, гексамминкобальтосолями часто пользуются обозначением *лютеосоли* в качестве собирательного понятия для всей этой группы соединений.

Сопоставление всех рядов гексамминовых солей в свое время было дано П. Пфейфером³⁾.

Из числа гексамминовых солей с *четыревалентным* центральным атомом до сих пор более подробно были исследованы только гексамминплатесоли



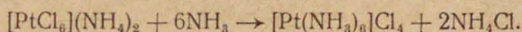
¹⁾ W. Biltz и W. Fischer, Z. a. Ch. 124, 230 (1922); G. F. Hüttig, Z. a. Ch. 123, 31 (1922), G. F. Hüttig, W. Martin, Z. a. Ch. 125, 269 (1922).

²⁾ Fr. Ephraïm, B. 51, 644 (1918).

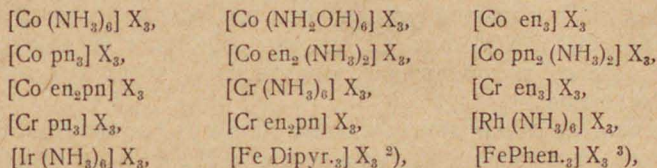
³⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 24, 279 (1900).

⁴⁾ A. Z. Tschugaeff, C. 1915, II, 781; E. Drechsel, J. pr. (2) 26, 277 (1882).

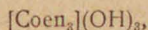
Хлорид этого ряда проще всего получается, если подвергнуть гексахлороплатеат аммония (хлороплатинат аммония) $[\text{PtCl}_6](\text{NH}_4)_2$ действию безводного аммиака:



Лучше всего исследованы гексамминовые соли *трехвалентных* металлов¹⁾:

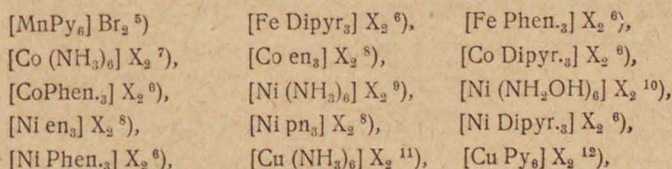


которые вообще отличаются большой устойчивостью комплексного радикала. Если встряхивать водные растворы соответствующих хлоридов с влажной окисью серебра, то образуются водные растворы оснований $[\text{MeA}_6](\text{OH})_3$, которые по своему характеру совершенно аналогичны растворам едких щелочей. Иергенсен⁴⁾ изолировал триэтилендиаминкобальтигидроксид:



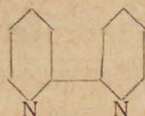
представляющий собою желтую лучистокристаллическую расплывающуюся массу.

Количество гексамминовых соединений двухвалентных металлов также уже довольно велико, как можно видеть из следующего обзора;



¹⁾ См. сводку В. 40, 20 (1907).

²⁾ Dipyrg. = α, α' -дипиридил =



³⁾ Phen. = α -фенантролин =



⁴⁾ S. M. Jörgensen J. pr. [2] 39, 8 (1889).

⁵⁾ H. Grossmann, B. 37, 564 (1904).

⁶⁾ F. Biau, M. 19, 678 (1898).

⁷⁾ C. Rammelsberg, A. 55, 244 (1842); E. Frémy, A. ch. [3], 35, 257 (1852).

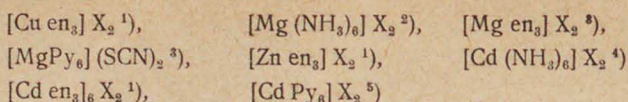
⁸⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 21, 210 (1899).

⁹⁾ O. L. Erdmann, J. pr. 7, 266 (1836); 19, 445 (1840); W. Richards и S. Cushman, Z. a. Ch. 16, 175 (1898).

¹⁰⁾ R. Uhlenhuth, A. 307, 332 (1899).

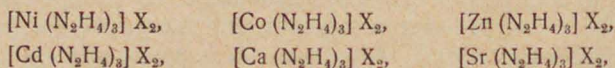
¹¹⁾ Th. W. Richards, B. 23, 3790 (1890).

¹²⁾ R. Varet, Bl. [3] 5, 843 (1891); P. Pfeiffer и V. Pimmer, Z. a. Ch. 48, 104, 109 (1906).



Из этих соединений особого внимания заслуживают три- α , α -дипиридил- и три- α -фенантролинферросоли. Они отличаются характерной красной окраской и большой устойчивостью. Правда, эти ферросоли путем окисления KMnO_4 , HNO_3 или Cl_2 можно перевести в соответствующие феррисоли; однако, трехвалентное железо легко переходит снова в двухвалентное состояние.

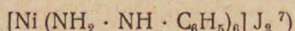
К гексаминовым солям двухвалентных металлов, вероятно, следует причислить также полученные Франценом и Майером ⁶⁾ гидразиновые соединения:



так как гидразин, на подобие этилендиамина, надо полагать, занимает два координационных места.

[В ряде описанных Л. А. Чугаевым и М. С. Скандэви-Григорьевой комплексных соединений двухвалентной платины с гидразином, последний занимает только одно координационное место. Соединения с координативно двухвалентным гидразином должны быть сравнительно неустойчивы, так как здесь замыкаются трехчленные циклы. А. Г.].

От фенилгидразина также производится гексаминовая соль (фенилгидразин координативно одновалентен):



Из оснований общей формулы $[\text{MeA}_6](\text{OH})_2$ до сих пор в чистом состоянии удалось получить только никкелевое соединение $[\text{Ni en}_3](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^8)$. Соответствующих медных и цинковых соединений в чистом виде изолировать не удалось.

Способность солей одновалентных металлов также давать соединения типа гексаминовых солей подтверждается существованием соединения $[\text{AgPy}_6] (\text{NO})_3^9)$.

в) Соединения с комплексными радикалами $[\text{MeA}_6]$

Наиболее устойчивыми солями этого ряда являются комплексные соединения двухвалентной платины, о которых уже шла речь при рассмотре-

¹⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 21, 210 (1899).

²⁾ F. J. Sambert, C. r. 66, 1261 (1865); J. 1868, 182.

³⁾ G. Spacu, C. 1922, III, 1045.

⁴⁾ E. Schüller, A. 87, 34 (1853).

⁵⁾ R. Varet, Bl. [3] 5, 843 (1891).

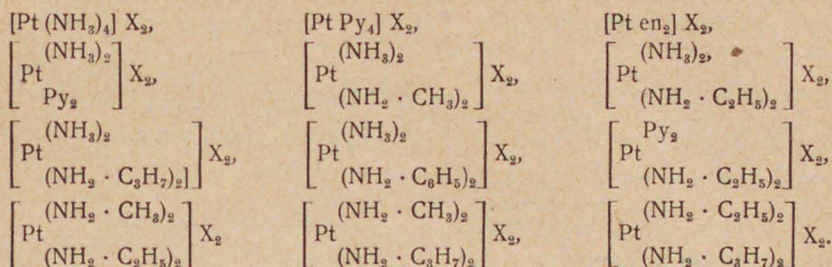
⁶⁾ H. Franzen и O. v. Mayer, Z. a. Ch. 60, 261 (1908).

⁷⁾ J. Moitessier, C. r. 124, 1531 (1897); C. 1867, II, 354.

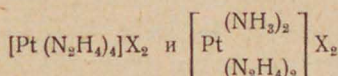
⁸⁾ W. Traube и B. Loewe, B. 47, 1908 (1914).

⁹⁾ L. Kahlenberg и R. K. Brewer, C. 1908, II, 954.

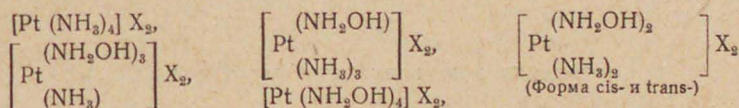
нии теоретических соображений; здесь они сопоставлены в систематическом порядке:



Принадлежат ли оба гидразиновые соединения:



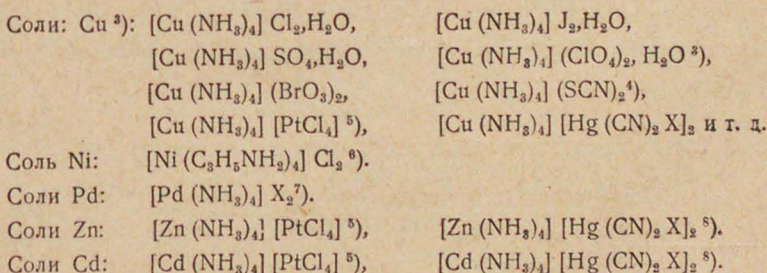
также к четверному типу, с достоверностью еще сказать нельзя¹⁾; напротив того, полученные Чугаевым и Черняевым²⁾ гидроксиламиновые соединения платярада, как показывает следующий переходный ряд:



бесспорно следует причислить к типу — $[\text{PtA}_4] \text{X}_3$.

У палладия, меди, кадмия и цинка тип $[\text{MeA}_4] \text{X}_3$ тоже играет большую роль; подробное исследование указанных соединений дало бы, несомненно, ценные результаты.

Здесь достаточно будет дать сопоставление наиболее важных тетраминных солей двухвалентных металлов:



¹⁾ Гидразин должен был бы быть в этих случаях координативно одновалентным.

²⁾ L. Tschugaeff и J. Tschernjaeff, C. r. 161, 637 (1915); C. 1916, I, 407.

³⁾ Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters, V. (1) 868, 925, 933, 944, 953, 1577, 1584; J. Guareschi, C. 1897, I, 368.

⁴⁾ Th. W. Richards и B. S. Merigold, Z. a. Ch. 17, 250 (1898).

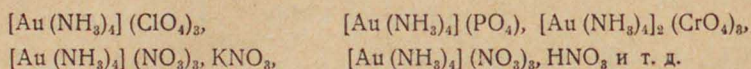
⁵⁾ N. S. Kurnakow, Z. a. Ch. 17, 207 (1898).

⁶⁾ A. Pieroni и A. Pinotti, C. 1915, I, 781.

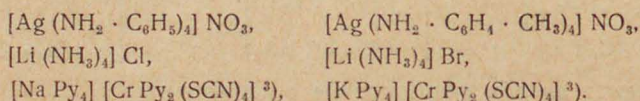
⁷⁾ M. K. Hoffmann, Lexikon der anorg. Verb. II, 1210.

⁸⁾ R. Varet, A. ch. (7) 10, 5 (1897).

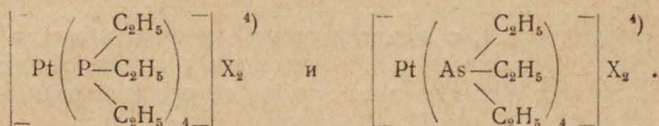
То, что и от трехвалентных и одновалентных металлов также производятся характерные тетраминные соли, видно из факта существования бесцветных тетраминаурисолей $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4] \text{X}_3^{1)}$, которых известно уже значительное количество (Е. Вейтц):



а также солей серебра и щелочных металлов ²⁾:

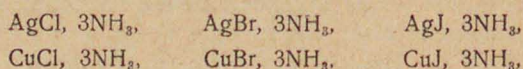


Попутно следует упомянуть еще два продукта внедрения четверного типа, заключающие триэтилфосфин и триэтиларсин:

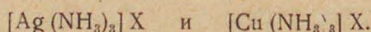


г) Соединения с комплексными радикалами $[\text{MeA}_3]$

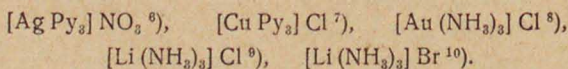
С этой группой соединений мы знакомы главным образом благодаря работам В. Бильца ⁵⁾. Бильц, в результате точных измерений температур диссоциации и соответствующих упругостей диссоциации, доказал, что серебряные и медные галогениды присоединяют максимально три молекулы аммиака (см. стр. 70). Без сомнения, полученные таким образом триаммиакаты:



являются чистыми продуктами внедрения, обладающими общими формулами



Из других соединений этого рода здесь следует упомянуть еще следующие:



¹⁾ E. Weitz, A. 410, 197 (1915).

²⁾ R. F. Weinland, Komplexverbindungen, S. 171.

³⁾ P. Pfeiffer и W. Osann, B. 39, 2124, 2125 (1906).

⁴⁾ A. Cahours и H. Gal, Z. 1870, 437, 662.

⁵⁾ W. Biltz и W. Stollenwerk, Z. a. Ch. 114, 176 (1920); 119, 97 (1921).

⁶⁾ L. Kahlenberg и R. K. Brewer, C. 1903, II, 954.

⁷⁾ W. Lang, B. 21, 1583 (1888).

⁸⁾ F. Meyer, C. r. 143, 280 (1906); C. 1906, II, 856.

⁹⁾ J. Bonnefoi, C. r. 124, 771 (1897); A. ch. (7) 23, 338 (1901); C. Matignon, C. r. 128, 104 (1899); C. 1899, I, 467.

¹⁰⁾ J. Bonnefoi, C. r. 130, 1394 (1900); A. ch. (7) 23, 353 (1901); C. 1900, II, 16.

3. Металлоаммиачные соли (частичные продукты внедрения)

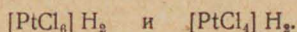
а) Соединения шестерного типа (ацидопентаммин-, диацитотетраммин- и триацитотриамминовые соли)

Исходя из числа интрадирадикальных отрицательных остатков, мы различаем три группы соединений, ацидопентаммин-, диацитотетраммин- и триацитотриамминовые соединения, которые будут рассмотрены по порядку.

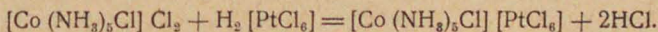
Ацидопентамминовые соли $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{X}] \text{X}_n$. Эти соединения образуются из описанных в предыдущей главе гексамминовых солей $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6] \text{X}_{n+1}$ путем потери ими одной молекулы аммиака. Так хлоропентамминхромхлорид, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$, образуется при обработке гексамминхромхлорида, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$, концентрированной соляной кислотой.

У ацидопентамминовых солей интрадирадикальный отрицательный остаток по всему своему химическому поведению резко отличается от экстрадирадикальных кислотных остатков. Так, у хлоропентамминхромхлорида $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$ только два атома хлора имеют характер ионов и поэтому на холоду осаждаются азотнокислым серебром; третий (интрадирадикальный) атом хлора первично не вступает в реакцию с азотнокислым серебром, т. е. ведет себя подобно органически связанному хлору, например, как хлор в хлорэтаноле. Напротив того, из гексамминхромхлорида, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$, при прибавлении азотнокислого серебра весь хлор немедленно же количественно осаждается в виде хлористого серебра.

Для различения интра- и экстрадирадикальных остатков можно также пользоваться реакциями обменного разложения с гексахлороплатеатом (хлороплатинатом) натрия и тетрахлороплатеатом (хлороплатинитом) калия или же с соответствующими кислотами:



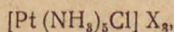
Только экстрадирадикальные кислотные остатки обмениваются на соответствующие радикалы при реакциях двойного обмена, например:



Другим реагентом на экстрадирадикальные атомы хлора является концентрированная серная кислота; она уже на холоду изгоняет экстрадирадикальный галоген в виде галогеноводорода; интрадирадикальный галоген на холоду не реагирует.

В настоящее время мы знаем ацидопентамминовые соли четырехвалентных и трехвалентных металлов; по аналогии с подробно исследованными уже давно сине-красными хлоропентамминкобальтисолями их часто объединяют под общим названием „пурпурео-соли“. Интрадирадикальный кислотный остаток может быть одно-, двух- и выше валентным. Он в пентамминовых солях, независимо от его валентности, занимает только *одно* координационное место (ср. соображения на стр. 58).

Ацидопентамминовые соли с четырехвалентным центральным атомом лишь недавно были описаны Л. Чугаевым и Н. Владимировым¹⁾; речь идет о хлоропентамминплатиновых солях:



¹⁾ L. Tschugaeff и N. Wladimirow, C. r. 160, 840 (1915); C. 1915, II, 782.

заполняющих последний пробел в ряду аммиачных соединений платесолей. Другие соединения этого рода нам еще не известны.

Гораздо многочисленнее ацидопентамминовые соли с *трехвалентным* центральным атомом. Нам известно не менее 39 относящихся сюда рядов солей; сводка их приведена ниже ¹⁾:

[См. дополнения, стр. 399. А. Г.]

Соли кобальта

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})] \text{X}_2$,	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH})] \text{X}_2$,
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)] \text{X}_2$,	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)] \text{X}_2$,
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{X}_2$,	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{en}_2\text{Cl}] \text{X}_2$,
$[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})\text{en}_2\text{Cl}] \text{X}_2$,	$[\text{CoPy}\text{en}_2\text{Cl}] \text{X}_2$,
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}] \text{X}_2$,	$[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})\text{en}_2\text{Br}] \text{X}_2$,
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{J}] \text{X}_2$,	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)] \text{X}_2$,
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{O} \cdot \text{NO})] \text{X}_2$,	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})] \text{X}_2$,
$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{N}_2\text{O}_2)] \text{X}_4$,	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)] \text{X}_2$,
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}] \text{X}_2$,	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)] \text{X}$,
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{C}_2\text{O}_4)] \text{X}$,	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_3)] \text{X}$,
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)] \text{X}$,	$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{O}_2)] \text{X}_4$,
$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{O}_2)] \text{X}_5$,	

Соли хрома

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})] \text{X}_2$,	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{X}_2$,	$(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}) \text{X}_2$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{J}] \text{X}_2$,	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)] \text{X}_2$,	$(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)) \text{X}_2$,
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})] \text{X}_2$,		

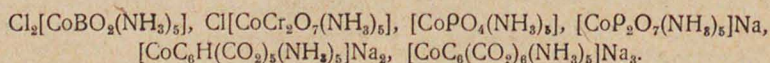
Соли родия

$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{X}_2$,	$(\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}) \text{X}_2$,	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{J}] \text{X}_2$,
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)] \text{X}_2$,	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)] \text{X}_2$,	

Соли иридия

$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{X}_2$,	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}] \text{X}_2$,	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{J}] \text{X}_2$,
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)] \text{X}_2$,		

[Дюваль ²⁾] получил любопытный ряд пентамминов кобальта с различной валентностью комплексного иона. Ряд этот следующий:

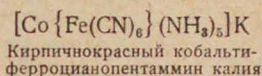
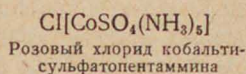
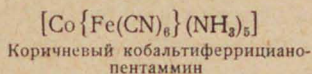


Кислотные остатки, независимо от их валентности, во всех этих соединениях занимают одно координационное место. Автор предполагает, что они связаны с центральным атомом дипольной связью. Кроме того,

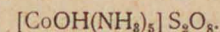
¹⁾ См. прежде всего А. Werner, В. 40, 20 (1907).

²⁾ С. Duval, Compt. rend. Acad. Sciences. 189, 537 (1929).

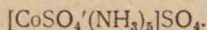
им получено несколько соединений, содержащих комплексные ионы одинакового состава, но различной валентности:



По мнению Клемента, сульфат кобальтиперсульфатопентаммина на самом деле является персульфатом кобальтигидроксопентаммина и должен писаться так:

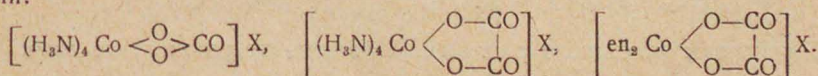


Р. Дюваль и К. Дюваль¹⁾ однако доказали, что точка зрения Клемента неправильна. Данные анализа, данные иодометрического титрования и свойства этого соединения с несомненностью указывают на то, что ему должна быть приписана формула:

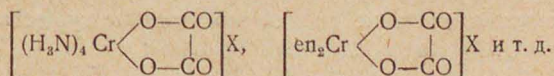
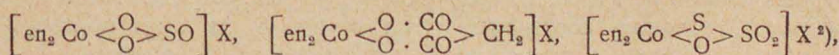


Оставляя открытым вопрос о строении надсерной кислоты, авторы считают, что в этом соединении она обладает простой формулой HSO_4 . Б. П.].

Диацидотетрамминовые соли $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}_n$. Если удалить из ацидопентамминовых солей одну молекулу аммиака, то образуются диацидотетрамминовые соли, в которых оба кислотных остатка непосредственно связаны с центральным атомом. Оба эти остатка могут быть или одно- или многовалентными. Так, в дихлоротетрамминплатесолях, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}_2$, мы имеем два одновалентных, а в бромосульфатотетрамминплатесолях, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{SO}_4)]\text{X}$, один одновалентный и один двухвалентный кислотный остаток. Бывают и такие случаи, когда в составе комплексного радикала два одновалентных кислотных остатка заменены одним двухвалентным, занимающим два координационных места. Примером могут служить карбонато- и оксалатотетрамминкобальтисоли, а также оксалатодиэтилендиаминкобальтисоли:



Сюда же относятся соли:



То обстоятельство, что в подобных соединениях кислотный остаток действительно занимает два координационных места, доказывается возможностью

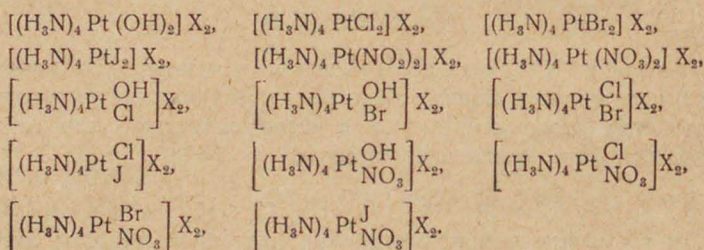
¹⁾ R. Duval и C. Duval, Bull. Soc. chim. France. [4], 51, 1035 (1932).

²⁾ J. C. Duff, C. 1922, III, 1221.

расщепления оксалатодиэтилендиаминовых солей на оптические антиподы (см. главу об оптически деятельных неорганических соединениях).

Число диацитотетрамминовых солей настолько велико, что мы здесь не можем дать сколько-нибудь полного их перечня. Уже в 1907 г. А. Вернер¹⁾ приводил не менее 60 рядов тетраммминовых солей, производящихся от трехвалентных металлов, центральными атомами в которых являются кобальт, хром и иридий. Здесь мы ограничимся сопоставлением диацитотетрамминовых солей четырехвалентной платины, которые в большом количестве были получены П. Т. Клеве²⁾:

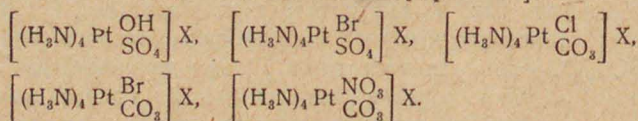
Соединения типа $[A_4PtX^I X^I] X_2$:



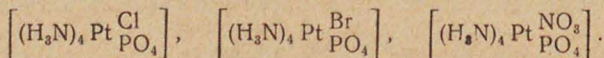
Соединения типа $[A_4PtY^{II}] X_2$:



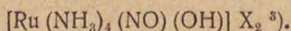
Соединения типа $[A_4PtX^I Y^{II}] X$:



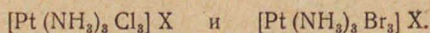
Соединения типа $[A_4PtX^{II} Z^{II}]$:



Для четырехвалентного рутения известны тетраммминовые соли:



Триацитотриамминовые соли $[Me(NH_3)_3 X_3] X_n$. Трехвалентные металлы, обладающие координационным числом 6, не могут образовывать продуктов внедрения с тремя молекулами аммиака, в то время как у четырехвалентных металлов такие соединения должны существовать. Действительно, мы знаем два ряда соединений платины:



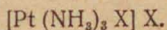
¹⁾ A. Werner, B. 40 22 (1907).

²⁾ P. T. Cleve, K. Vet. Akad. Handl. 7, No. 6 (1868); 10, No. 9 (1872); Acta Upsala, 6, No. 5, S. 66 (1866); см. также C. Gerhardt, A. 76, 307 (1850); C. R. Råwsky, A. 68, 316 (1848); A. ch. (3) 22, 278 (1848).

³⁾ A. Joly и H. Dufet, C. r. 108, 1302; C. 1889, II, 245; C. 1891, I, 255.

б) Соединения с координационным числом 4 (ацидотриамминовые соли)

Из соединений этого ряда нам в настоящее время известны лишь те, которые производятся от двухвалентной платины. Их называли раньше платомонодиамминовыми солями, правильнее однако называть их ацидотриамминплатосолями, так как они отвечают формуле:



Описаны нитратотриамминплатосоли и хлоротриамминплатосоли:



[В последнее время получено большое число соединений платотриамминового ряда, например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \text{NO}_3] \text{NO}_2^2)$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \text{Br}] \text{Br}^3)$, а также целый ряд смешанных триаминов, одновременно заключающих в себе молекулы разных аминов⁴⁾. Б. П.].

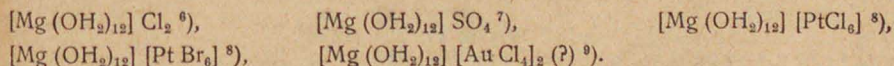
4. Гидраты и аналогичные им соединения (продукты полного внедрения)

Безупречной систематики всех гидратов солей металлов пока еще не существует; можно, однако, указать на работу М. Е. Лемберта⁵⁾: „К систематике гидратов солеобразных соединений“, представляющую по отношению к до сих пор существовавшим попыткам систематизации большой шаг вперед и несомненно имеющую все шансы стать исходным пунктом многочисленных дальнейших опытов.

В большинстве случаев мы не можем с уверенностью решить, как распределены молекулы воды между ионогенными частями солей, и вообще вопрос о ионогенной или неионогенной природе кислых остатков представляет большие трудности. Кроме того, в гидратах, богатых водой, мы можем ожидать присутствия двойных молекул воды. Несмотря на это, можно все же выделить некоторые характерные группы соединений, которые и будут рассмотрены в известной последовательности. Мы начнем с таких гидратов, которые без сомнения представляют продукты полного внедрения.

а) Соединения с комплексными радикалами $[\text{Me}(\text{OH}_2)_2]$

К додекагидратам солей металлов принадлежат между прочим следующие соли:



¹⁾ Р. Т. Cleve, K. Sv. Vet. Akad. Handl. 10, No. 9, S. 66.

²⁾ Л. Чугаев и С. Кильтынович, Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благ. мет. Вып. 2, 70 (1921).

³⁾ Л. Чугаев, там же, вып. 2, 66 (1921).

⁴⁾ См. работы И. Черняева, там же, вып. 4 и далее.

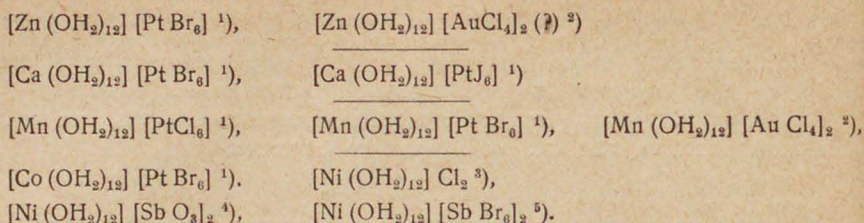
⁵⁾ М. Е. Lembergt, Ph. Ch. 104, 101 (1923).

⁶⁾ J. H. van't Hoff и W. Meyerhoffier, Ber. Berl. Akad. 1897, 138.

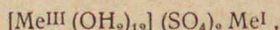
⁷⁾ J. Fritzsche, Ann. d. Physik 42, 577 (1837).

⁸⁾ М. К. Hoffmann. Lexikon anorg. Verb., Leipzig 1912, 2, 1058, 1061, 1062, 1086, 1089, 1096.

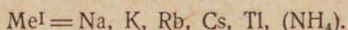
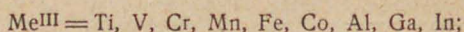
⁹⁾ P. A. Bunsdorff, Ann. d. Physik 17, 261 (1829).



К ним примыкают также квасцы общей формулы:



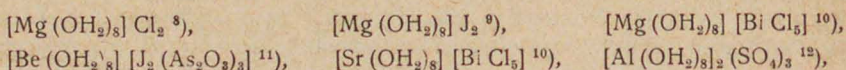
где



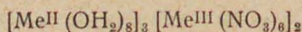
Вопрос о том, окружен ли в этих гидратах центральный атом двенадцатью отдельными молекулами воды (взгляд П. Пфейффера)⁶⁾ или же координационные места замещены двойными молекулами воды (взгляд А. Вернера), нельзя считать решенным. В первом случае центральные атомы обладали бы координационным числом 12, в последнем — 6⁷⁾. Чтобы не зависеть от гипотез, удобнее пока принимать в составе додекагидратов наличие мономерных молекул воды, предоставив окончательное решение вопроса о строении этих гидратов рентгенографическому анализу.

б) Соединения с комплексными радикалами $[\text{Me}(\text{OH}_2)_8]$

К этой группе гидратов мы должны причислить следующие соединения:



и в особенности важные для химии редких земель, содержащие воду двойные нитраты типа:



¹⁾ M. K. Hoffmann, Lexikon anorg. Verb., Leipzig 1912, 2, 1058, 1061, 1062, 1086, 1089, 1096.

²⁾ P. A. Bunsdorff, Ann. d. Physik 17, 261 (1829).

³⁾ Fr. Rüchhoff, Ann. d. Physik 145, 599 (1872).

⁴⁾ L. Heffter, Ann. d. Physik 86, 446 (1852).

⁵⁾ R. F. Weinland и C. Feige, B. 36, 259 (1903).

⁶⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 105, 29 (1918).

⁷⁾ [По поводу рентгенографического анализа квасцов см. работы: J. M. Cork, Philos. Magaz. [7], 4, 688 (1927); L. Vegard и A. Maurstad, Zeitschr. Krystallogr. Miner. 69, 519. Б. И].

⁸⁾ J. H. van't Hoff и W. Meyerhoffer, Ber. Berl. Akad. 1897, 137.

⁹⁾ J. Panfiloff, J. 1894, 565.

¹⁰⁾ R. F. Weinland, A. Alber и J. Schweiger, Arch. Pharm. 254, 521 (1916); C. 1917, I, 57.

¹¹⁾ R. F. Weinland и P. Gruhl, Arch. Pharm. 255, 468 (1917); C. 1918, I, 156.

¹²⁾ P. Marguerite-Delacharlonny, A. ch. (6) 1, 425 (1884).

в которых в качестве двухвалентного металла может заключаться Mg, Zn, Mn, Co, Ni, а в качестве трехвалентного — Bi, La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd. Все эти двойные соли изоморфны между собой и принадлежат к тригонально-скаленоэдрическому классу. Fe, Cu и Cd, по Янчу¹⁾, не образуют подобных соединений.

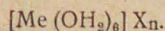
в) Соединения с комплексными радикалами $[\text{Me}(\text{OH}_2)_6]$

Как видно из приведенных примеров, известен целый ряд гидратов солей металлов, содержащих шесть молекул воды:

$[\text{Ca}(\text{OH}_2)_6] \text{Cl}_2$,	$[\text{Ca}(\text{OH}_2)_6] (\text{JO}_3)_2$,	$[\text{Sr}(\text{OH}_2)_6] \text{Cl}_2$,
$[\text{Sr}(\text{OH}_2)_6] \text{Br}_2$,	$[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6] \text{Cl}_2$,	$[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6] \text{Br}_2$,
$[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6] (\text{ClO}_3)_2$,	$[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6] (\text{BrO}_3)_2$,	$[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6] (\text{NO}_3)_2$,
$[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6] (\text{ClO}_3)_2$,	$[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6] (\text{BrO}_3)_2$.	
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6] \text{Cl}_2$,	$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6] (\text{ClO}_3)_2$,	$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6] (\text{BrO}_3)_2$,
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6] \text{S}_2\text{O}_3$,	$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6] (\text{BiCl}_5)^{2-}$	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6] \text{Cl}_2$,
$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6] \text{J}_2$,	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6] (\text{NO}_3)_2$,	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6] (\text{ClO}_3)_2$,
$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6] \text{BiCl}_5^{2-}$.		
$[\text{Al}(\text{OH}_2)_6] \text{Cl}_3$,	$[\text{Al}(\text{OH}_2)_6] \text{Br}_3$,	$[\text{Al}(\text{OH}_2)_6] \text{J}_3$,
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6] \text{Cl}_3$.		

У этих гидратов, принадлежащих часто к наиболее богатым водой солям указанных металлов, все кислотные остатки имеют ионогенные свойства. Поэтому весьма вероятно, что строение их аналогично строению гексаммакатов солей металлов. Такое допущение подтверждается существованием соединений с координационным числом 6, содержащих одновременно воду и аммиак и являющихся промежуточными формами между гексагидратами и гексаммакатами солей металлов.

Следует поэтому предположить, что гексагидраты представляют солеобразные соединения, в которых все шесть молекул воды соединены с атомом металла, в то время как отрицательные остатки находятся во второй сфере, так что формула строения гексагидратов следующая:



Поэтому в водных растворах такие гидраты (мы называем их гексакво-солями) образуют не просто ионы металлов, а гидратированные ионы металлов, при чем вопрос о числе молекул воды, связанных с ионом металла в водном растворе, является второстепенным.

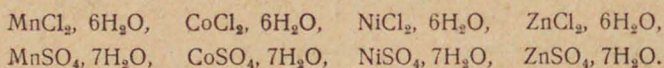
Из формулы $[\text{Me}(\text{OH}_2)_6] \text{X}_n$, принятой нами для гексагидратов солей металлов, вытекает далее, что низшие гидраты указанных солей металлов должны иметь неионогенно связанные кислотные остатки.

¹⁾ G. Jantsch, Habilitationsschrift, Zürich 1911, S. 32.

²⁾ R. F. Weiland, Arch. Pharm. 254, 521; C. 1917, I, 57.

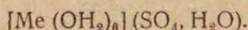
Экспериментальное подтверждение этого вывода наталкивается на большие затруднения, так как для того чтобы исследовать природу кислых радикалов, мы должны растворить гидраты в воде, но, вследствие весьма быстрой гидратации более бедных водой гидратов, редко удастся исследовать их в неизменном виде. Однако, в отдельных случаях такое исследование провести удалось (подробности см. в главе о гидратах, представляющих собой неполные продукты внедрения).

К гексаксометаллическим солям $[\text{Me}(\text{OH}_2)_6] \text{X}_n$ следует отнести также и сульфаты с семью молекулами воды, так как седьмая молекула воды в этих соединениях не принадлежит к комплексному радикалу, а связана с остатком SO_4 . Особое положение седьмой молекулы воды в этих гидратах подтверждается сравнением гидратов хлоридов и сульфатов двухвалентных металлов:

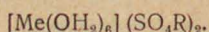


Из сравнения этих двух рядов гидратов видно, что сульфаты всегда содержат на одну молекулу воды больше, чем соответствующие хлориды, что становится понятным, если присоединение этой „лишней“ молекулы воды объяснить наличием радикала SO_4 .

Таким образом, сульфатам металлов с семью молекулами воды следует приписать формулу:

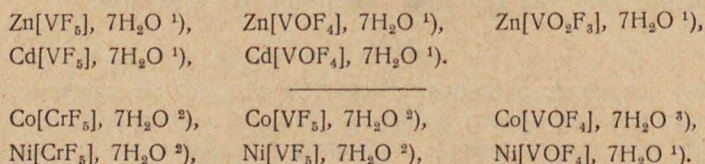


Если к этим сульфатам присоединить молекулу щелочного сульфата R_2SO_4 , то лишняя молекула воды исчезает, и мы получаем хорошо известные двойные соединения, относящиеся к классу купоросов:



Измерения упругостей диссоциации гептагидратов сернокислого магния, сернокислого никкеля и сернокислого кобальта показали, что в этих солях седьмая молекула воды связана слабее, чем шесть остальных. Этот факт находится в полном согласии с выведенной формулой строения.

Гептагидраты мы встречаем у многочисленных солей тяжелых металлов фторо- и оксифторокислот, сопоставленных в следующей таблице:



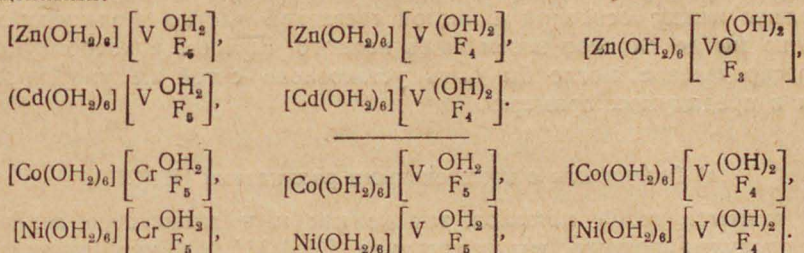
Эмпирический состав приведенных солей указывает на то, что из семи молекул воды шесть принадлежат атому тяжелого металла, а одна — комплексному кислотному остатку; при этой предпосылке как положительная,

¹⁾ A. Piccini и G. Giorgis, C. 1892, I, 664.

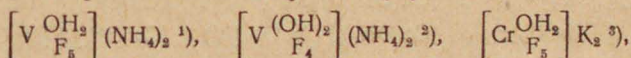
²⁾ Em. Petersen, J. pr. (2) 40, 56, 58, 60, 61 (1889).

³⁾ A. Piccini и G. Giorgis, C. 1890, II, 738.

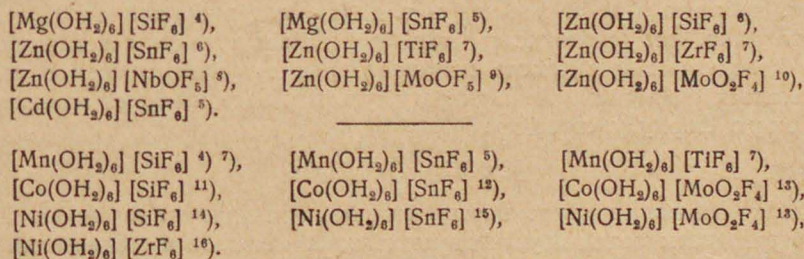
так и отрицательная составные части соли оказываются координационно насыщенными:



Правильность этого заключения подтверждается прежде всего тем, что соли аммония и калия, аналогичные солям тяжелых металлов с семью молекулами воды, содержат только одну молекулу воды:



а также тем, что соли фторо- и оксифторокислот с тяжелыми металлами дают типичные гексагидраты лишь в том случае, когда комплексный отрицательный радикал координационно насыщен. Сказанное можно иллюстрировать рядом примеров:



¹⁾ E. M. Petersen, J. pr. (2) 40, 56, 58, 60, 61 (1889).

²⁾ H. Backer, B. 11, 1728 (1878).

³⁾ O. T. Christensen, J. pr. (2) 35, 164 (1887).

⁴⁾ H. Topsoë и C. Christiansen, Danske Vid. Selk. Skr. (5), 9, 648; A. ch. (5) 1, 25 (1874).

⁵⁾ C. Marignac, Ann. des Min. (5) 15, 256 (1859); J. 1859, 106, 112.

⁶⁾ C. Marignac, Ann. des Min. (5) 15, 245 (1859); J. 1859, 106; B. Goszner, B. 40, 2375 (1907).

⁷⁾ C. Marignac, A. ch. (3) 60, 288, 304 (1860); J. 1860, 98, 139.

⁸⁾ C. Marignac, A. ch. (4) 8, 41 (1866).

⁹⁾ Fr. Mauro, Z. a. Ch. 2, 25 (1892).

¹⁰⁾ M. Delafontaine, J. pr. (1) 95, 145 (1865); B. Goszner, C. 1907, I, 2.

¹¹⁾ H. Topsoë и C. Christiansen, A. ch. (5) 1, 27 (1874); J. 1885, 51; B. Goszner, C. 1907, I, 2; B. 40, 2375 (1907); J. Grailich, Krystallogr. optische Untersuchungen, Preisschrift, Wien 1858, crp. 75.

¹²⁾ S. M. Jörgensen, Danske Vid. Selk. Skr. (5) 6 (1865); E. Biron, C. 1904, II, 410; 1906, I, 736.

¹³⁾ M. Delafontaine, Arch. Sc. phys. nat. (2) 30, 240 (1855); J. 1867, 236.

¹⁴⁾ J. Berzelius, Ann. d. Physik 1, 198 (1824); H. Topsoë, A. ch. (5) 1, 27; B. Goszner, C. 1907, I, 2, II, 503.

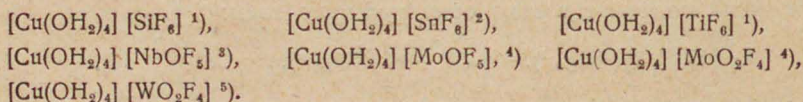
¹⁵⁾ C. Marignac, J. 1859, 112.

¹⁶⁾ C. Marignac, J. 1860, 140; A. 116, 363 (1860).

Мы приходим таким образом к заключению, что как у гептагидратов сульфатов, так и у гептагидратов солей фторокислот молекулы воды распределены между основной и кислой составной частью молекулы; к сожалению мы до сих пор знаем лишь немного случаев, в которых подобное распределение могло бы быть установлено с той же уверенностью, как и в предыдущих примерах.

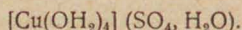
г) Соединения с комплексными радикалами $[\text{Me}(\text{OH}_2)_4]$

У гидратов солей металлов, так же как и у аммиакатов, мы встречаем продукты полного внедрения типа $[\text{MeA}_4]\text{X}_n$. К ним принадлежат многочисленные медные соли, например, некоторые интересные двойные фториды, изоморфные друг с другом:

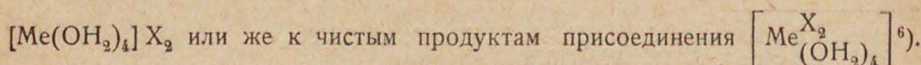


В этих солях группа $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]$, в которой медь обладает координационным числом 4, играет ту же роль, как группа $[\text{Me}(\text{OH}_2)_6]$, заключающая металл с координационным числом 6, у соответствующих соединений магния, кобальта, цинка, никкеля и т. д. (см. под рубрикой в).

Тот факт, что сернокислая медь кристаллизуется не с четырьмя, а с пятью молекулами воды, после сказанного в предыдущем параграфе, не должен казаться необычным. Пентагидрату сульфата меди мы будем приписывать следующую формулу строения:

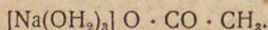


Однако, нельзя с уверенностью сказать, принадлежат ли многочисленные тетрагидраты солей других двухвалентных металлов к соединениям типа



д) Соединения с комплексными радикалами $[\text{Me}(\text{OH}_2)_3]$

Гидраты типа $[\text{Me}(\text{OH}_2)_3]\text{X}_n$ встречаются чаще всего среди солей лития и натрия. Так, обыкновенный ацетат натрия $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa}, 3\text{H}_2\text{O}$, может рассматриваться как „триаквосоль“ строения



То же имеет место и для многочисленных других тригидратов натриевых

¹⁾ С. Marignac, J. 1859, 108, 109.

²⁾ С. Marignac, J. 1858, 144.

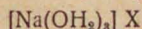
³⁾ С. Marignac, J. 1865, 206; C. Rammelsberg, Ann. d. Physik 136, 362 (1869).

⁴⁾ F. Mauro, Z. a. Ch. 2, 25 (1892).

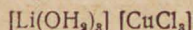
⁵⁾ С. Marignac, J. 1862, 144; С. г. 55, 890 (1862).

⁶⁾ См. соль $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2$ (стр. 209).

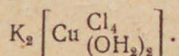
солей, которым можно приписать общую формулу:



Аналогично этому мы должны отнести тригидрат хлорида меди и лития, CuCl_2 , LiCl , $3\text{H}_2\text{O}$, имеющий строение:



к триаквометаллическим солям. Н. С. Курнаков¹⁾, указавший на это в своей чрезвычайно интересной работе, отметил, что молекулы воды не могут быть соединены с медью в виду того, что эти двойные соли обладают красным цветом, в то время как хлориды меди, содержащие воду, координационно связанную с медью, окрашены в синий цвет. Синий цвет имеет, например, соединение: CuCl_2 , 2KCl , $2\text{H}_2\text{O}$, обладающее следующей формулой строения:



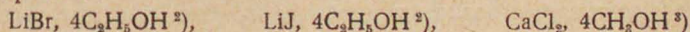
Изменение окраски, происходящее при гидратировании простых и комплексных солей металлов, может служить ценным критерием для определения их строения.

е) Продукты внедрения с кислородсодержащими органическими соединениями

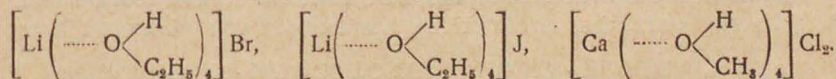
При рассмотрении чистых продуктов присоединения мы видели, что кислородсодержащие органические соединения обладают ясно выраженной тенденцией к соединению с различного рода солями металлов, образуя молекулярные соединения, представляющие из себя не только продукты присоединения, но и продукты внедрения. К рассмотрению таких соединений, сгруппированных соответственно природе органического компонента, мы и переходим.

Соединения спиртов

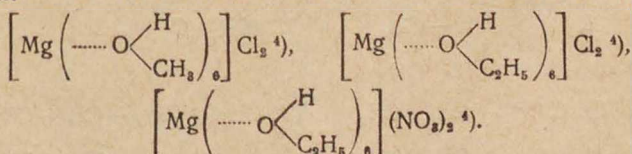
Мы не обладаем еще в настоящее время данными для того, чтобы утверждать, что соединения литиевых и кальциевых солей с одноатомными спиртами:



являются продуктами внедрения следующего строения:



Это, однако, можно считать установленным для следующих соединений солей магния:



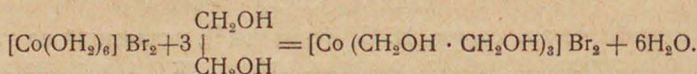
¹⁾ N. S. Kurnakow, Z. a. Ch. 17, 207 (1898).

²⁾ W. E. St. Turner и C. C. Bissett, Soc. 105, 1777; C. 1914, II, 1139.

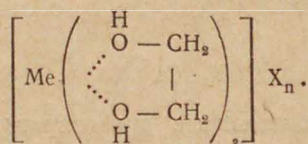
³⁾ B. Menshutkin, C. 1906, II, 1715.

⁴⁾ B. Menshutkin, C. 1906, I, 334, 335; Z. a. Ch. 52, 9 (1907).

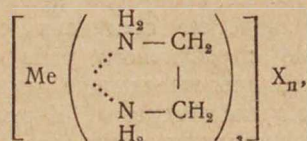
Соединения солей металлов с многоатомными спиртами особенно полно и успешно исследованы А. Грюном и его учениками. Как показали Грюн и Бокиш¹⁾ и Бедекер²⁾, действие гликоля на гидраты солей меди, кобальта, никкеля и хрома сводится к тому, что две молекулы воды замещаются одной молекулой гликоля, например:



Следовательно, каждая спиртовая гидроксильная группа занимает одно координационное место, и координационное число центрального атома равно 6:



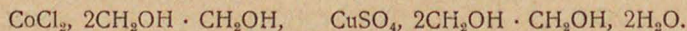
Согласно этой формулировке, соединения Грюна близки к гексагидратам, C_2H_4 -производными которых они являются. Кроме того, можно провести аналогию между ними и этилендиаминсодержащими солями металлов:



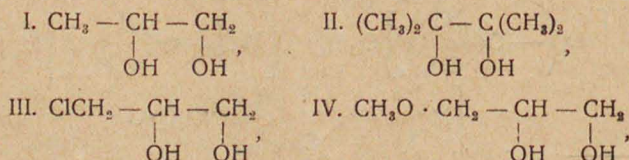
в которых как гликоль, так и этилендиамин обладают координационной емкостью, равной двум.

Соли металлов с тремя молекулами гликоля в водном растворе гораздо менее прочны, чем соответствующие аммиакаты: они, например, легко разлагаются щелочами, окисью серебра и сульфидами; но, несмотря на это, они могут участвовать в реакциях двойного обмена, при которых комплексный катион с тремя молекулами гликоля сохраняется неизменным.

Следует особенно подчеркнуть, что известны также соединения гликоля с солями металлов, содержащие меньше чем три молекулы гликоля:



Пропиленгликоль (I), пинакон (II), α -монохлоргидрин (III) и α -монометилен (IV)



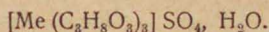
¹⁾ A. Grün и F. Bockisch, B. 41, 3465 (1908).

²⁾ A. Grün и F. Boedecker, B. 43, 1051 (1910).

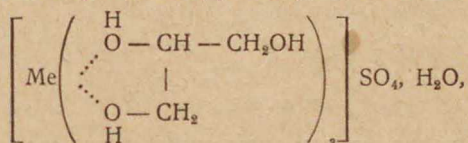
также обнаруживают в более или менее сильной степени способность к образованию комплексных солей.

Весьма существенным является то обстоятельство, что трехатомный спирт глицерин имеет особенно большую склонность к соединению с солями металлов.

Сульфаты кобальта, никкеля, меди и цинка присоединяют по три молекулы глицерина и образуют соединения общей формулы:



Эта формула, по всей вероятности, расшифровывается следующим образом:

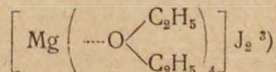


при чем глицерин, подобно гликолю, занимает два координационных места. Только при этом допущении может быть проведена аналогия между соединениями глицерина с солями тяжелых металлов или соответствующими соединениями гликоля. Третий гидроксил глицерина, не участвующий непосредственно в соединении компонентов, увеличивает насыщение побочных валентностей двух других гидроксидов.

Мы упомянем лишь об изученных Грюном и Гузмано¹⁾ соединениях глицерина с гидратами окисей и солями щелочноземельных металлов, часто обладающих весьма сложным строением. Производящиеся от сахаров спирты эритрит, дульцит и маннит также образуют, по Грюну²⁾, продукты внедрения с гидратами окисей щелочноземельных металлов. Строение соединений сахаров с гидратами окисей щелочных и щелочноземельных металлов пока еще не выяснено, и вопрос о том, имеем ли мы в данном случае дело с продуктами присоединения или продуктами внедрения, должен считаться открытым.

Соединения эфиров

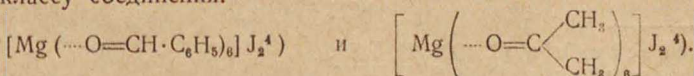
Из соединений металлических солей с эфирами тетраэфират



по всей вероятности является продуктом внедрения.

Соединения альдегидов и кетонов

В литературе до сих пор были описаны только следующие относящиеся к этому классу соединения:



¹⁾ A. Grün и J. Husmann, B. 43, 1291 (1910).

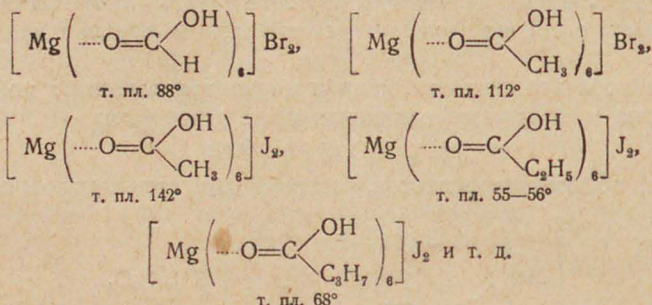
²⁾ A. Grün, M. 37, 205 (1916).

³⁾ W. Tschelinzeff, B. 39, 774 (1906)

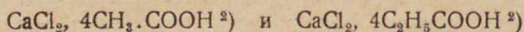
⁴⁾ B. Menshutkin, C. 1906, II, 1838.

Соединения карбоновых кислот

Все эти соединения получены Б. Н. Меншуткиным ¹⁾



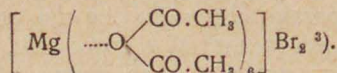
И в данном случае вопрос о том, принадлежат ли соединения кальциевых солей



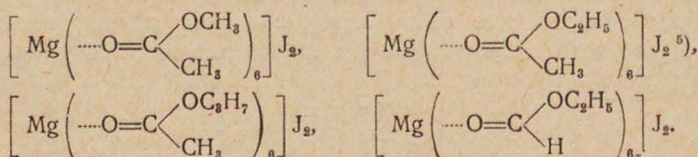
также к продуктам внедрения, должен считаться открытым.

Соединения кислотных ангидридов

Можно указать лишь на соединение

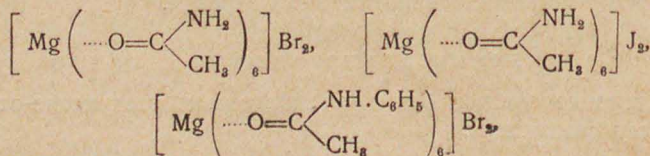


Соединения сложных эфиров [Б. Н. Меншуткин ⁴⁾]



Соединения амидов кислот

К ним принадлежат прежде всего некоторые соединения ацетамида и ацетанилида ⁶⁾



¹⁾ B. Menshutkin, C. 1906, II, 1482.

²⁾ B. Menshutkin, C. 1906, II, 1716.

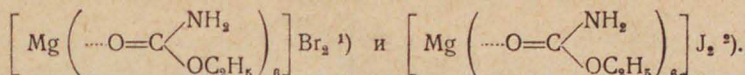
³⁾ B. Menshutkin, C. 1906, II, 1720.

⁴⁾ B. Menshutkin, C. 1906, I, 648; 1906, II, 1841.

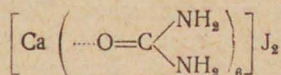
⁵⁾ E. E. Blaise, C. 1905, I, 346.

⁶⁾ B. Menshutkin, C. 1906, II, 1719, 1840.

к которым мы можем еще прибавить соединения уретана:

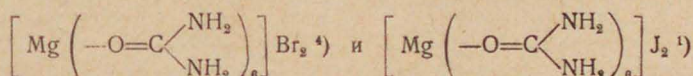


Особенно интересны соединения мочевины с солями металлов, из которых соединения иодида кальция ³⁾



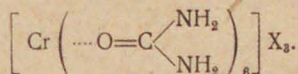
идут в продажу для терапевтических целей под названием иодфортана.

Соединения солей магния



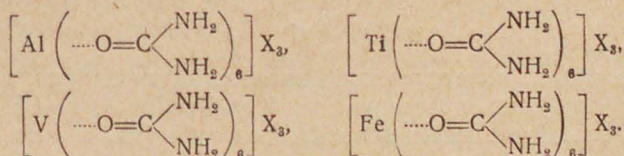
имеют совершенно сходный состав.

Особенно большим постоянством отличаются открытые В. Селлем ⁵⁾ и тщательно изученные А. Вернером и Д. Калькманом ⁶⁾, окрашенные в красивый зеленый цвет, соли окиси хрома с шестью молекулами мочевины ⁷⁾:



Их прочность настолько велика, что они могут участвовать в обычных реакциях обмена. Доказано, что в этих солях молекулы мочевины соединены с атомом хрома через кислород карбонила, а не через азот.

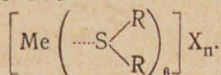
В близком родстве с этими хромовыми соединениями находятся найденные Барбьер ⁸⁾ соли алюминия, титана, ванадия и железа, содержащие по шесть молекул мочевины:



ж) Продукты внедрения с тиоэфирами и тиамидами

Соединения с тиоэфирами

Среди соединений с тиоэфирами до сих пор еще отсутствуют представители, отвечающие общей формуле:



¹⁾ В. Menshutkin, Z. a. Ch. 61, 105, 113 (1909).

²⁾ В. Menshutkin, C. 1906, II, 1719, 1840.

³⁾ Pharm. Ztg. 62, 603 (1917).

⁴⁾ В. Menshutkin, C. 1906, II, 1841.

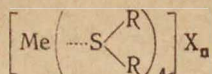
⁵⁾ W. J. Sell, J. 1882, 381; 1889, 1947.

⁶⁾ А. Werner и D. Kalkmann, A. 322, 313 (1902).

⁷⁾ Удобный способ получения см. у Р. Pfeiffer, B. 36, 1926 (1903).

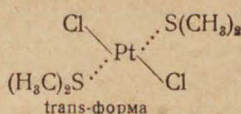
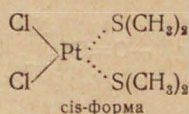
⁸⁾ G. A. Barbieri, C. 1913, II, 1034; 1915, II, 23; 1916, I, 924.

В противоположность этому соединению с координационным числом 4

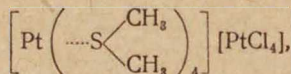


известны; в них в качестве центрального атома находится двухвалентная платина.

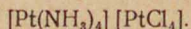
Если подействовать на хлороплататы $[\text{PtCl}_4] \text{Me}_2$ диметилсульфидом, то образуются три изомерных соединения, содержащих на одну молекулу PtCl_2 две молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Два из этих соединений мономолекулярны и принадлежат, следовательно, к нормальным продуктам присоединения; их изомерия изображается формулами:



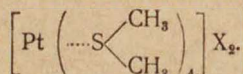
Природа третьего соединения, γ -соли, разъяснена прекрасными исследованиями Л. А. Чугаева и его сотрудников¹⁾; этому соединению следует приписать формулу:



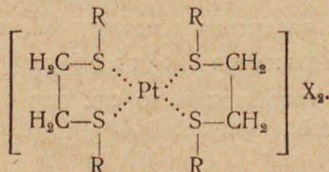
так что оно аналогично зеленой соли Магнуса:



Его можно перевести двойными реакциями обмена в ряд солей общей формулы:



Более прочными, нежели соединения простых тиоэфиров, являются соответствующие продукты присоединения *дисульфидов* $\text{R} \cdot \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} \cdot \text{R}$, повидимому вследствие кольцеобразного строения их, как то изображается формулой:



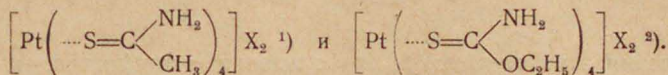
Они также подробно исследованы Л. А. Чугаевым и его сотрудниками²⁾.

¹⁾ L. Tschugaeff и W. Subbotin, B. 43, 1200 (1910); L. Tschugaeff и D. Fraenkel, C. r. 154, 33 (1912); C. 1912, I, 643.

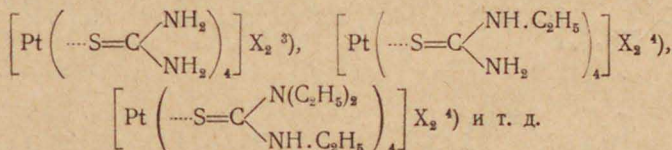
²⁾ [Сводку работ Л. А. Чугаева и его сотрудников по комплексным соединениям платины с сульфидами см. Изв. Инст. по изуч. платины и др. благород. мет., вып. 4 (1926). Б. П.].

Соединения с тиоамидами

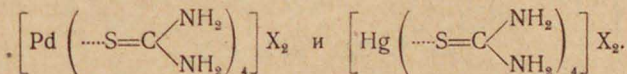
Из соединений тиоамидов с солями металлов, по составу и строению полностью аналогичных описанным выше соединениям тиоэфиров, укажем прежде всего на два соединения платины с тиоацетамидом и ксантогенамидом:



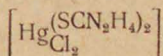
Особенной устойчивостью отличаются соединения платины с тиомочевой и ее алкильными производными, исследованием которых, как и вышеуказанных соединений, мы обязаны Н. С. Курнакову.



Известны также соответствующие соединения палладия и ртути:

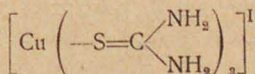


Соединение ртути $[\text{Hg}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}_2$ ведет себя как нормальная трехионная соль с большой электропроводностью; соединение



является неэлектролитом.

Соединения медных солей с тремя молекулами тиомочевина принадлежат к другому типу продуктов внедрения, исчерпывающее изучение строения которых было произведено Ко́льшю́тте́ром⁵⁾. Купрасоли присоединяют максимум три молекулы тиомочевина. В образовавшихся таким образом предельных соединениях CuX , $3\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ присутствие одновалентного комплексного радикала



можно доказать определениями молекулярного веса и электропроводности, переводом в другие соединения и реакциями двоякого обмена.

[Кроме приведенных в тексте симметричных тетратиомочевинных солей платины общей формулы $[\text{Pt} 4\text{Thio}]\text{Cl}_2$, Н. С. Курнаковым описаны

¹⁾ N. Kurnakow, J. pr. (2) 51, 246 (1895).

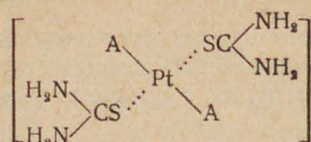
²⁾ N. Kurnakow, там же (2) 51, 250 (1895); C. 1894, I, 460.

³⁾ N. Kurnakow, J. pr. (2) 50, 483 (1894); W. J. Sell и T. H. Easterfield, C. 1893, II, 1088.

⁴⁾ N. Kurnakow, J. pr. (2), 50, 498 (1894).

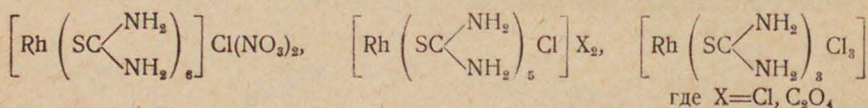
⁵⁾ V. Kohlschütter и C. Brittlebank, A. 349, 232 (1906).

также получающиеся при действии тиомочевины на транс-платодиамины соединения типа

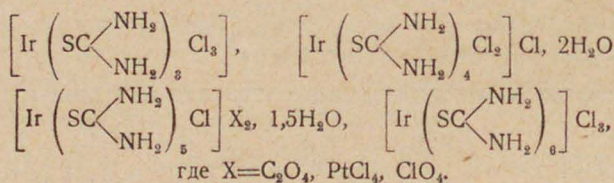


О значении этих соединений для суждения о конфигурации изомерных платосолей см. дополнения, стр. 405.

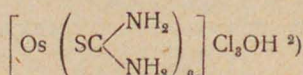
Кроме того, в последнее время В. В. Лебединским¹⁾ получены тиомочевинные соединения родия, а именно:



и иридия:



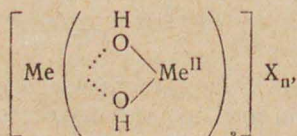
Тиомочевина дает также характерное комплексное соединение с осмием:



яркокрасного цвета, образование которого является чувствительной реакцией на Os. Этой реакцией можно открыть 1 ч. Os в 100 000 ч. воды. Б. П.]

3) Продукты внедрения с гидратами окисей металлов

Если мы представим себе в гексаксометаллических солях [Me(OH₂)₆]^{X_n} шесть водородных атомов замещенными тремя двухвалентными атомами металлов, то получим соединения формулы:



которые мы можем рассматривать как соединения солей металлов с гидратами окисей двухвалентных металлов; мы их назовем „гексоловыми“ солями.

К таким гексоловым солям, в которых, следовательно, гидрат окиси металла занимает два координационных места подобно этилендиамину в соеди-

¹⁾ В. В. Лебединский, Изв. Инст. по изуч. платины и других благород. мет. Вып. 12 (1935).

²⁾ L. Tschugaefi, Z. a. Ch. 148, 65 (1925).

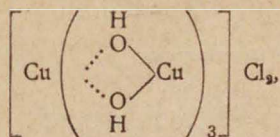


ОПЕЧАТКИ

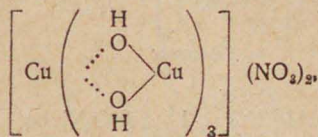
•

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
202	3 сверху	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \diagup \text{CS} \text{---} \text{Pt} \text{---} \text{SC} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \\ \text{H}_2\text{N} \diagdown \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \diagup \text{CS} \text{---} \text{Pt} \text{---} \text{SC} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \\ \text{H}_2\text{N} \diagdown \end{array} \right] \text{X}_2$

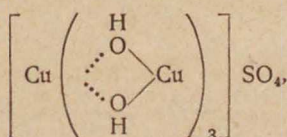
нениях $[\text{Me en}_3]\text{X}_n$, принадлежат, по всей вероятности, некоторые известные минералы, например ¹⁾:



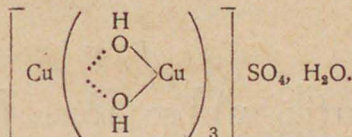
Атакамит



Герардит

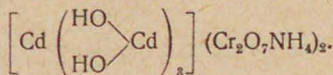
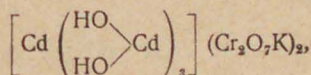
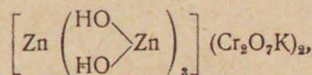
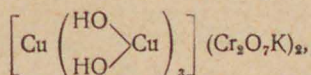


Брохантит

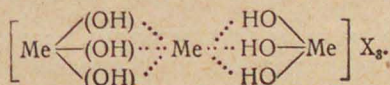


Лангит

Соединения этого рода можно получить также искусственным путем [М. Греггер] ²⁾:

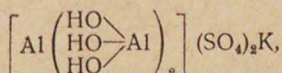


Другие основные минералы можно рассматривать как гексаквосоли, в которых три молекулы воды замещены одной молекулой гидрата окиси трехвалентного металла. Если центральный атом сам трехвалентен, то эти минералы отвечают общей формуле:

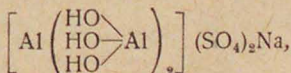


Приведем следующие примеры ³⁾:

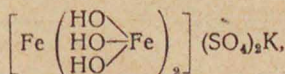
Сульфаты



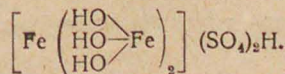
Алунит (квасцовый камень)



Натриевый алунит



Ярозит



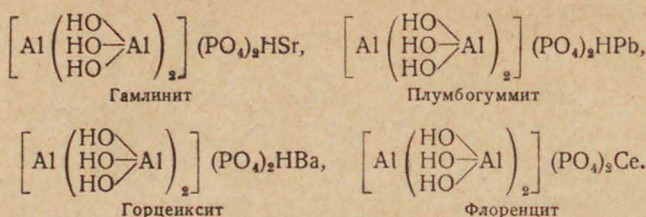
Карфосидерит

¹⁾ A. Werner, B. 40, 4442, 4447 (1907).

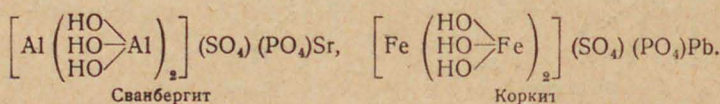
²⁾ M. Gröger, M. 25, 534 (1904).

³⁾ См. W. T. Schaller, C. 1912, I, 159.

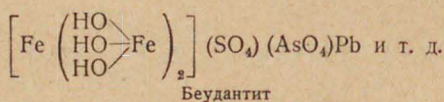
Фосфаты:



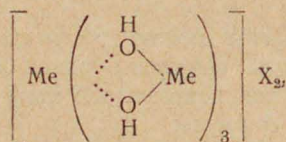
Сульфат-фосфаты



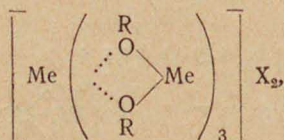
Сульфат-арсениаты



Если мы представим себе, что в гексоловых солях общей формулы



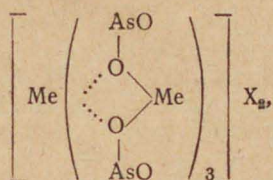
в которой оба атома металла двухвалентны, водородные атомы гидроксильной группы замещены кислотными остатками R (кислоты, у которых отнята гидроксильная группа), то мы получим своеобразные комплексные соединения формулы



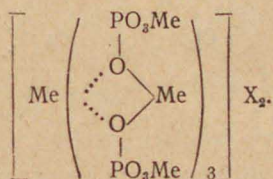
в которых роль гидратов окисей металлов $\text{Me} \begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{pmatrix}$ в гексоловых солях принимают на себя молекулы соли $\text{Me} \begin{pmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{pmatrix}$.

Можно указать на две группы соединений, строение которых отвечает этой теоретически выведенной формуле строения, а именно на группу швейн-

фуртской зелени и на группу апатитовых минералов ¹⁾). Строение соединений группы швейнфуртской зелени может быть выражено формулой

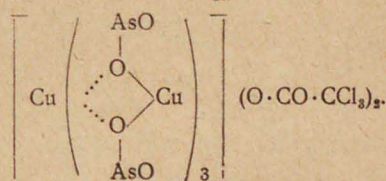
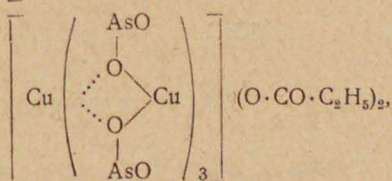
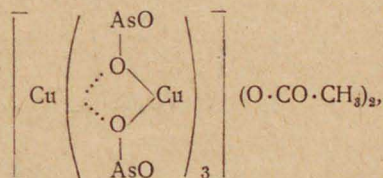
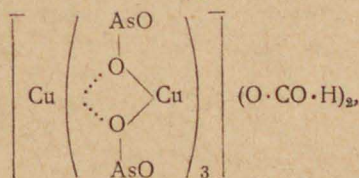


апатитовым же минералам соответствует формула строения:

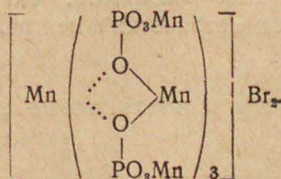
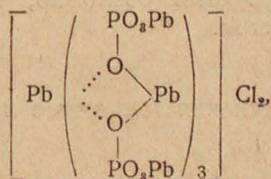
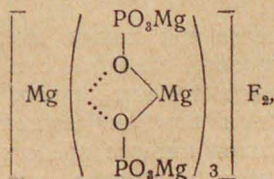
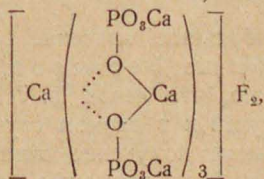


В этой формуле фосфор может быть заменен мышьяком и ванадием.

Группа швейнфуртской зелени

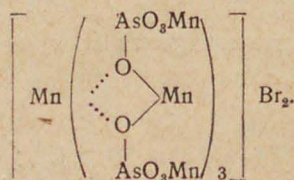
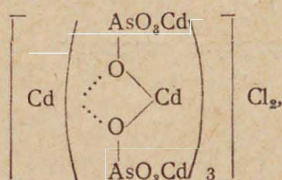
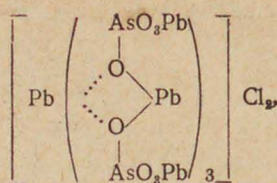
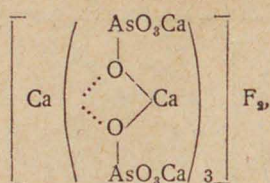


Группа апатита а) Фосфатапатиты

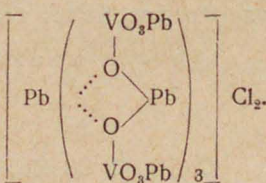
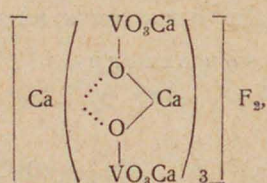


¹⁾ Сопоставление см. А. Werner, В. 40, 4447 (1907).

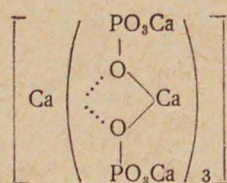
6) Арсениатапатиты



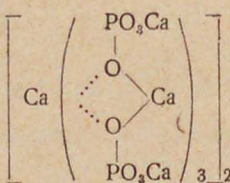
в) Ванадатапатиты



г) Фосфориты



Далит



Франколит

 $\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$ $\text{F}_2(\text{CO}_3), 2\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

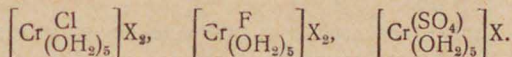
Для минеральной химии имело бы большое значение, если бы эти формулы строения, теоретически обоснованные Вернером, могли быть подтверждены экспериментально. Возможно, что метод ф. Лауэ анализа кристаллов при помощи рентгеновых лучей и в данном случае приведет к цели. Большой интерес представляет также получение оптически активных форм этих минералов, что должно быть возможно, так как они содержат асимметрический центральный атом.

5. Гидраты и аналогичные им соединения (неполные продукты внедрения)

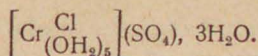
Все значение этих соединений для решения вопроса о природе гидратов солей металлов было уже освещено на стр. 191 и далее.

а) Соединения с координационным числом 6 (моноацидо- и диацидосоли)

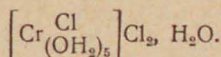
Моноацидосоли. Если от гексаквоселей формулы $[\text{Me}(\text{OH}_2)_6]\text{X}_n$ отнять одну молекулу воды, то образуются моноацидопентаквосели $[\text{Me}(\text{OH}_2)_5\text{X}]\text{X}_{n-1}$. Это изменение функции отрицательных остатков при удалении воды можно точно установить прежде всего у хрома. Нам уже известны хлоропентакво-, фторопентакво- и сульфатопентакво-хромовые соли, которым отвечают следующие формулы:



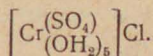
Сульфат хлоропентакворяда — это так называемый хлорид-сульфат Рекура¹⁾ ³⁾:



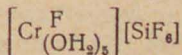
Бьеррумом²⁾ найден зеленый хлорид ряда:



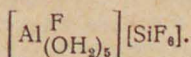
Вейнланду и Шуману⁴⁾ мы обязаны исследованием сульфатопентаквохромхлорида:



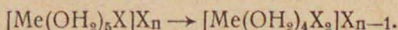
А. Рекура⁵⁾ получил фторопентаквохромовую соль:



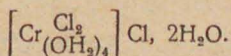
и соответствующее соединение алюминия:



Диацидосоли. Из ацидопентаквоселей образуются при дальнейшем отнятии воды диацидотетраквосели:



Важнейшее соединение этого ряда — это известный зеленый хромхлорид-гексагидрат, строение которого разъяснено фундаментальными работами Вернера и Губсера⁶⁾. Этот хромхлоридгексагидрат, согласно его общим физико-химическим и чисто химическим свойствам, должен быть назван дигидратом дихлоротетраквохромхлорида, и строение его должно изображаться формулой:



¹⁾ A. Recoura, C. r. 135, 163 (1902); C. 1902, II, 561.

²⁾ N. Bjerrum, B. 39, 1597 (1906); Mémoires de l'Acad. Royale des Sciences et des Lettres de Danemark 4, I (1907).

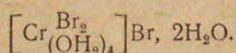
³⁾ R. F. Weinland и Th. Schumann, B. 40, 3091 (1907).

⁴⁾ R. F. Weinland и Th. Schumann, Z. a. Ch. 58, 176 (1908).

⁵⁾ A. Recoura, C. r. 157, 1525 (1914); C. 1914, I, 456.

⁶⁾ A. Werner и A. Gubser, B. 34, 1579 (1901).

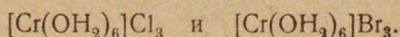
Совершенно таким же образом построен и зеленый хромбромидгексагидрат:



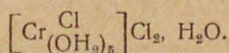
В обеих этих солях только один атом галогена обладает ионогенным характером, так что азотнокислое серебро осаждает из их водных растворов первоначально только одну треть общего количества галогенов в виде галогенида серебра.

Мы не будем касаться вопроса о природе связи молекул воды, находящихся во внешней сфере; отщепление их не вызывает никакого изменения функции атомов галогенов. Кроме того, удаление их не сопровождается изменением окраски солей.

Кроме этих зеленых гексагидратов хромовых солей мы знаем еще изомерные фиолетовые соли, в которых все атомы галогенов связаны ионогенно; они являются, следовательно, гексаквохромовыми солями формулы:



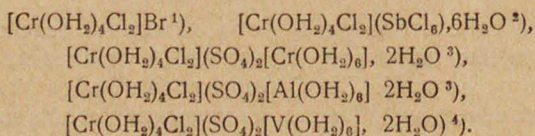
Переход от зеленого дихлоротетраквохромхлоридгидрата к фиолетовому гексаквохромхлориду происходит через вышеупомянутый хлоропентаквохромхлоридгидрат Бьеррума с двумя ионогенными атомами хлора:



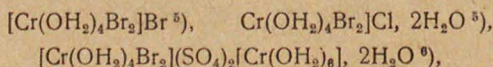
Только что разобранный изомерия представляет собою единственный случай существования гидрата металлической соли в трех хорошо охарактеризованных структурно-изомерных формах.

Посредством реакций двойного обмена, в которых при осторожном ведении реакции участвуют только внеядерные отрицательные остатки, можно зеленые хромгалогенидгексагидраты перевести в другие соли дихлоро- и дибромотетраквохрома. Приводим эти соединения.

Дихлоросоли



Дибромосоли



¹⁾ N. Bjerrum, B. 40, 2917 (1907).

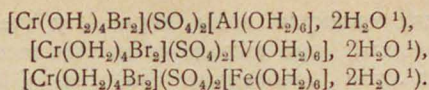
²⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 36, 349 (1903).

³⁾ A. Werner и R. Huber, B. 39, 329 (1906).

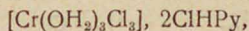
⁴⁾ N. Bjerrum и G. Hirschfeld-Hansen, Z. a. Ch. 63, 151 (1909).

⁵⁾ N. Bjerrum, B. 40, 2917 (1907).

⁶⁾ N. Bjerrum и G. Hirschfeld-Hansen, Z. a. Ch. 63, 151 (1909).



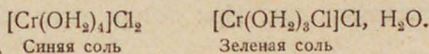
Если из зеленого тетрагидрата $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ выделить еще одну молекулу воды, то мы придем от неполных продуктов внедрения к чистым продуктам присоединения $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_3\text{Cl}_3]$. Эта соль получена до сих пор только в форме коричневого двойного соединения с хлористым пиридином:



подробно исследованного П. Пфейффером²⁾.

б) Соединения с координационным числом четыре (ацидотриаквосоли)

В. А. Найт и Е. М. Рич³⁾ в своем чрезвычайно интересном исследовании указали на возможность существования у гидратов неполных продуктов внедрения с координационным числом четыре, аналогичных соответствующим соединениям аммиаков. Этими исследователями были получены два тетрагидрата хромохлорида — синий и зеленый. В синей соли оба атома хлора связаны ионногенно, в изомерной же зеленой соли ионным характером обладает только один атом хлора. Отсюда вытекают следующие координационные формулы для обоих гидратов.



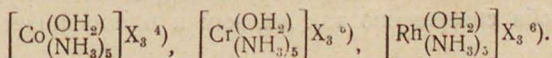
Гетерогенные типы

6. Аквоаммиакаты солей металлов (полные продукты внедрения)

Так как вода и аммиак при образовании продуктов внедрения ведут себя совершенно одинаково, то они могут также одновременно участвовать в построении этих соединений. Гетерогенные продукты внедрения, образовавшиеся при внедрении воды и аммиака, мы называем аквоаммиакатами солей металлов. Они особенно важны в том отношении, что дают возможность очень точно определить характер гидратной воды.

а) Соли аквопентамминового ряда

Если мы заместим в гексамминовых солях одну молекулу аммиака молекулой воды, то получим аквопентамминовые соли, из которых приведем три ряда соединений:



¹⁾ N. Bjerrum и G. Hirschteld-Hansen, Z. a. Ch. **63**, 151 (1909).

²⁾ P. Pfeiffer, B. **34**, 2559(1901).

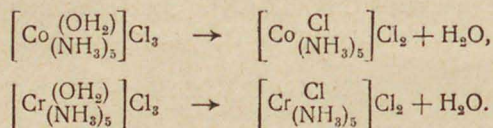
³⁾ W. A. Knight и E. M. Rich, Soc. **99**, 87 (1911); C. **1911**, I, 791.

⁴⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. (2) **31**, 49 (1885).

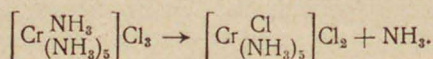
⁵⁾ O. T. Christensen, J. pr. (2) **23**, 26 (1881).

⁶⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. (2) **34**, 394 (1886).

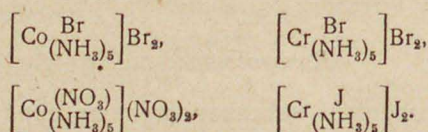
В этих соединениях молекула воды играет ту же роль, что и молекула аммиака в аммиакатах, при выходе ее из комплекса один из кислотных остатков теряет свои ионогенные свойства. Соответственно этому аквопентамминхлориды кобальта и хрома, теряя воду, переходят в хлоропентамминхлориды:



Полная функциональная аналогия воды и аммиака видна особенно хорошо на примере соединений хрома. Превращение аквопентамминхромхлорида в хлоропентамминхромхлорид с потерей одной молекулы воды вполне отвечает легкому переходу гексамминхромхлорида в хлоросоединение с потерей одной молекулы аммиака:



Подобно этим аквопентамминхлоридам ведут себя и аквопентамминкобальтбромид, аквопентамминкобальтнитрат, аквопентамминхромбромид и аквопентамминхромйодид. При потере воды образуются кислотосоли:



Если же принять во внимание, что аквопентамминовые соли переходят при действии азотистой кислоты в нитропентамминовые соли, при действии роданистого водорода — в роданатопентамминовые соли и т. д., то поведение аквопентамминовых солей можно вообще охарактеризовать таким образом, что при потере молекулы воды различные кислотные остатки вступают в непосредственную связь с атомом металла:

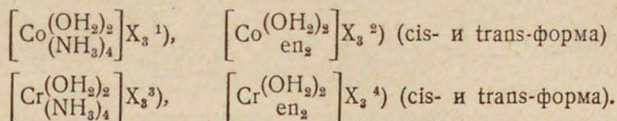


Многоосновные кислоты — например, серная, сернистая, угольная и щавелевая — ведут себя совершенно так же, как и одноосновные кислоты.

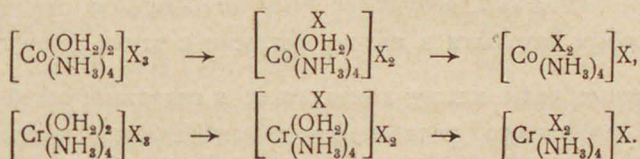
б) Диаквотетрамминовые соли

Диаквотетрамминовые соли, получающиеся из гексамминовых солей при замене двух молекул аммиака двумя молекулами воды, в химическом отношении приближаются к аквопентамминовым солям. Хорошо исследо-

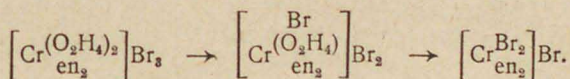
ваны пока лишь диаквосоли кобальта и хрома, в состав которых вместо молекул аммиака могут входить молекулы амина.



Аммиачные диаквосоли ведут себя совершенно нормально, так как при потере одной молекулы воды образуются ацидоаквотетрамминовые соли, а при потере двух молекул воды — диацитотетрамминовые соли:



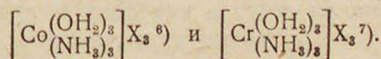
Более сложно обстоит дело с этилендиаминсодержащими диаквосолями так как они обыкновенно содержат две „лишних“ молекулы воды, которые могут соединяться с двумя внутриводородными молекулами воды, образуя двойные молекулы воды. Если мы сделаем это допущение, то переход cis-ди-бис-акво-диэтилендиаминхромбромид в соответствующие ацидосоли изобразится следующим образом (бромоводобромид содержит одну „лишнюю“ молекулу H_2O ⁵⁾):



Необходимо, однако, еще доказать, могут ли вообще существовать комплексные соединения с двойными молекулами воды; на это уже указывалось при рассмотрении гидратов солей металлов.

в) Триаковотриамминовые соли

Оба наиболее важных ряда триаковотриамминовых солей являются производными солей кобальта и хрома, а именно:



В этих соединениях все кислотные остатки обладают ионогенным характером. При потере каждой молекулы воды один кислотный остаток

¹⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 2, 294 (1892).

²⁾ A. Werner, B. 40, 265 (1907).

³⁾ P. Pfeiffer, B. 40, 3130 (1907).

⁴⁾ P. Pfeiffer и R. Stern, Z. a. Ch. 58, 240 (1908); P. Pfeiffer и R. Prade, Z. a. Ch. 58, 248 (1908).

⁵⁾ P. Pfeiffer и R. Stern, B. 40, 3832 (1907); P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 56, 281 (1907).

⁶⁾ A. Werner, B. 39, 2678 (1906).

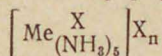
⁷⁾ A. Werner, B. 39, 2667 (1906).

Авторы остановились на вышеперечисленных кислотах по тем соображениям, что соответствующие анионы, благодаря своим размерам, мало способны к вступлению во внутреннюю координационную сферу. [Б. П.]

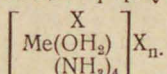
7. Аквоаммиакаты солей металлов (неполные продукты внедрения)

а) Моноацидосоли

Если в ацидопентамминовых солях формулы:

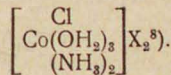
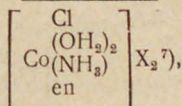
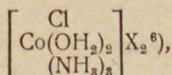
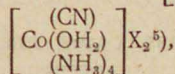
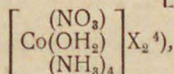
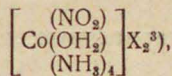
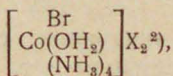
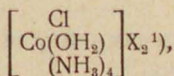


заменить молекулу аммиака молекулой воды, то образуются неполные продукты внедрения, отвечающие общей формуле:

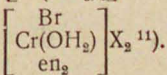
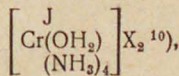
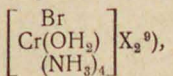
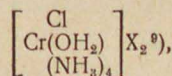


Эти соединения, в отношении их химических свойств, можно сравнить с ацидопентамминовыми солями, и только комплексно связанная вода придает им особые свойства (переход в гидроксосоли см. дальше). Важнейшие моноацидоаквотетрамминовые соли, к которым можно еще присоединить некоторые моноацидодиаквотриамминовые и моноацидотриакводиамминовые соли, следующие:

Кобальтисоли



Хромисоли



¹⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 17, 466 (1898); J. pr. (2) 42, 212 (1890); G. Vortmann, B. 10, 1451 (1877).

²⁾ A. Werner и A. Wolberg, B. 38, 2009 (1905).

³⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 7, 290 (1894); A. Werner и R. Klien, Z. a. Ch. 22, 120 (1900).

⁴⁾ G. Vortmann и O. Blasberg, B. 22, 2652 (1889).

⁵⁾ K. A. Hofmann и S. Reinsch, Z. a. Ch. 16, 391 (1898).

⁶⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 15, 158 (1897).

⁷⁾ A. Werner и A. Grün, B. 38, 4038 (1905).

⁸⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 15, 171 (1897).

⁹⁾ P. T. Cleve, K. Vet. Acad. Handl. 6, № 4, стр. 6 (1865); S. M. Jørgensen, J. pr. (2) 42, 209 (1866); P. Pfeiffer и S. Basci, B. 38, 3596 (1905).

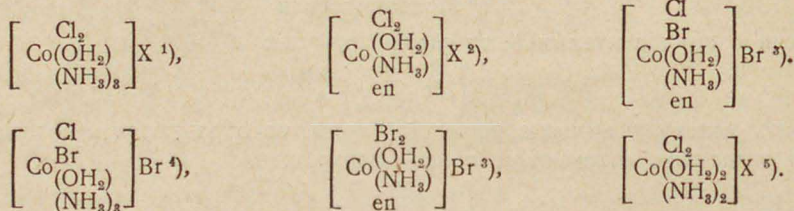
¹⁰⁾ P. T. Cleve, K. Vet. Acad. Handl. 6, № 4, 15 (1865).

¹¹⁾ P. Pfeiffer и R. Stern, B. 40, 3832 (1907).

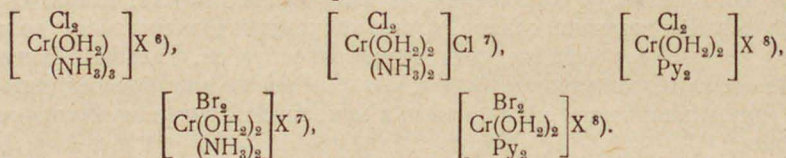
б) Диацидосоли

Приводим таблицу важнейших диацидосолей, в комплексном радикале которых одновременно находятся вода и аммиак (или же амин).

Кобальтисоли

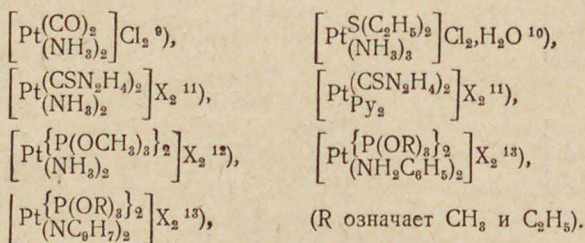


Хромисоли



8. Гетерогенные продукты внедрения, содержащие аммиак, амины, сульфиды и т. д.

Был получен ряд солей типа $[\text{MeA}_x]\text{X}_2$, в комплексном радикале которых содержатся одновременно аммиак и тиоэфир, амин и тиомочевина, аммиак и окись углерода и т. д.



¹⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 14, 420 (1897); A. Werner, Z. a. Ch. 15, 155 (1897).

²⁾ A. Werner и A. Grün, B. 38, 4037 (1905).

³⁾ Они же, B. 38, 4039 (1905).

⁴⁾ Они же, B. 37, 4704 (1904).

⁵⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 15, 166 (1897).

⁶⁾ Он же, B. 39, 2663 (1906).

⁷⁾ A. Werner и J. Klien, B. 35, 283, 289 (1902).

⁸⁾ P. Pfeiffer и M. Taruach, B. 39, 1889, 1893 (1906).

⁹⁾ P. Schützenberger, Bl. (2) 14, 97 (1870); C. r. 70, 1287 (1870).

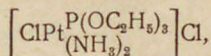
¹⁰⁾ P. Klason, B. 28, 1496 (1895).

¹¹⁾ N. Kurnakow, J. pr. (2) 50, 501 (1894).

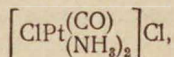
¹²⁾ A. Rosenheim и W. Levy, Z. a. Ch. 43, 41 (1905).

¹³⁾ Quesneville, J. 1876, 298.

Возможность существования также и частичных продуктов внедрения этого рода доказана наличием соединения, исследованного Герти и Дэвисом¹⁾,



в котором только один хлор имеет ионогенные свойства; может быть к этой же группе относится и описанное Шютценбергером²⁾ соединение:



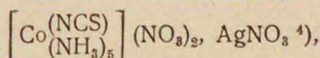
которое, однако, еще нуждается в более подробном исследовании.

Соответствующие продукты внедрения с координационно шестивалентным центральным атомом еще неизвестны.

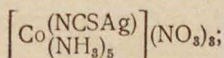
9. Гетерогенные продукты внедрения, содержащие галогениды и другие солеобразные соединения

Мы видели, что в образовании гомогенных и гетерогенных продуктов внедрения могут принимать участие самые разнообразные химические соединения, например, аммиак, амины, вода, спирты, кетоны, сложные эфиры, карбоновые кислоты, гидроокиси металлов и т. д. Весьма вероятно поэтому, что вообще все соединения, молекулы которых имеют остаточные валентности, т. е. также и галогениды, роданиды, нитраты и т. д., могут внедряться в комплексные соединения. Мы действительно знаем многочисленные комплексные соли, и прежде всего соли гетерогенного типа³⁾, которые должны рассматриваться как продукты внедрения солей; их важнейшие свойства будут здесь вкратце описаны.

Многие из этих соединений образуются при присоединении солей металлов к координационно насыщенным соединениям: так роданатопентаминкобальтинитрат связывается с одной молекулой азотнокислого серебра, образуя соединение



строение которого можно представить следующим образом:



его следует рассматривать, как гексамминкобальтинитрат, в котором одна молекула аммиака замещается одной молекулой роданистого серебра. Это соединение с соляной кислотой не образует хлористого серебра, потому что атом серебра не находится в ионогенной связи с родановым остатком. Другой пример образования продуктов внедрения солей мы находим в при-

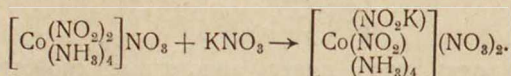
¹⁾ Ch. H. Herty и R. O. E. Davis, Am. Soc. 30, 1084 (1908); C. 1908, II, 934.

²⁾ P. Schützenberger, C. r. 70, 1287 (1870); Bl. (2) 14, 97 (1870).

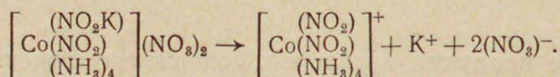
³⁾ О гомогенных продуктах внедрения солей, содержащих напр. фосфаты, см стр. 205.

⁴⁾ A. Werner и H. Müller, Z. a. Ch. 22, 110 (1900).

соединении нитрата калия к динитротетрамминкобальтинитрату. Мы имеем здесь реакцию, при которой металлический атом связывается с находящимся внутри радикала отрицательным остатком следующим образом¹⁾:

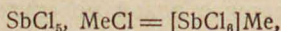


Продукт присоединения KNO_3 нужно рассматривать как нитропентамминкобальтинитрат, в котором место одной молекулы NH_3 занимает молекула нитрата калия. В химическом отношении это соединение существенно отличается от продукта присоединения роданистого серебра. Так как атом калия ионогенно связан с нитрогруппой, то это двойное соединение должно в водном растворе диссоциировать следующим образом:

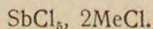


В этих и им подобных случаях продукты внедрения солей ведут себя как непрочные продукты присоединения солей к координационно насыщенным комплексам.

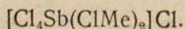
Существование таких соединений часто используется в качестве доказательства неправильности координационной теории, в виду того, что состав их находится как бы в противоречии с ней. Но предыдущие рассуждения показывают, что соединения с „лишними“ молекулами соли без труда находят свое место в системе без какого бы то ни было расширения понятия о координации. Работа Вейнланда и Шмида²⁾ является блестящим доказательством правильности описанных представлений о строении таких соединений, состав которых как будто бы противоречит координационным правилам. От пентахлорида сурьмы производятся, кроме солей нормального состава



также двойные соли аномального типа



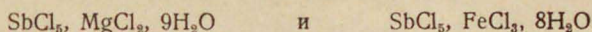
В то время как состав первой соли отвечает координационному числу сурьмы 6, это координационное число во втором ряду солей как будто превзойдено. Но оба исследователя смогли показать, что только в солях первого ряда все атомы хлора прочно связаны с сурьмой, второй же ряд солей имеет ионогенный атом хлора, который в свежеприготовленном водном растворе соли сейчас же реагирует с азотнокислым серебром. В соответствии с этим второму ряду солей должна быть приписана следующая формула внедрения, вытекающая из их химических свойств:



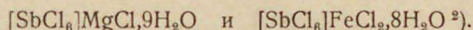
¹⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 17, 473 (1898).

²⁾ R. F. Weinland и H. Schmid, Z. a. Ch. 44, 41 (1905).

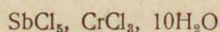
Точно также и в двойных солях



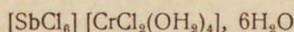
центральный атом сурьмы в действительности сохранил присущее ему координационное число 6. Вейнланд и Шмид¹⁾ нашли, что азотно-кислым серебром осаждается только то количество хлора, которое превышает шесть атомов хлора, и что этим солям отвечают, следовательно, формулы:



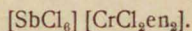
Зеленая двойная соль пятихлористой сурьмы и хлорного хрома



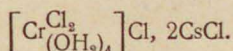
по Пфейферу³⁾ также производится от гексахлоросурьмяной кислоты. Эта соль имеет строение:



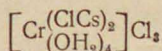
и вполне отвечает двойным солям пятихлористой сурьмы с *cis*- и *trans*-дихлородиэтилендиамминхромхлоридом



Другим хорошим примером продуктов внедрения металлических солей является двойная соль дихлоротетравахромихлорида с хлоридом цезия⁴⁾



Из формулы строения



вытекает, что двойная соль гексавохромихлорида образовалась путем замещения двух молекул воды двумя молекулами CsCl. Эта формула прекрасно объясняет все свойства соединения и, в частности, тот факт, что из пяти атомов хлора только три осаждаются азотнокислым серебром.

В одной из следующих глав, в которой будут описаны продукты присоединения к координационно насыщенным соединениям, мы вернемся еще раз к этим соединениям, отвечающим по составу двойным солям.

Можно для примера привести целый ряд таких двойных солей, которые целесообразно рассматривать, как продукты внедрения галогенидов и других солей. Нужно, однако, подчеркнуть, что большинство формул строения этих соединений гипотетично и сильно нуждается в экспериментальном подтверждении.

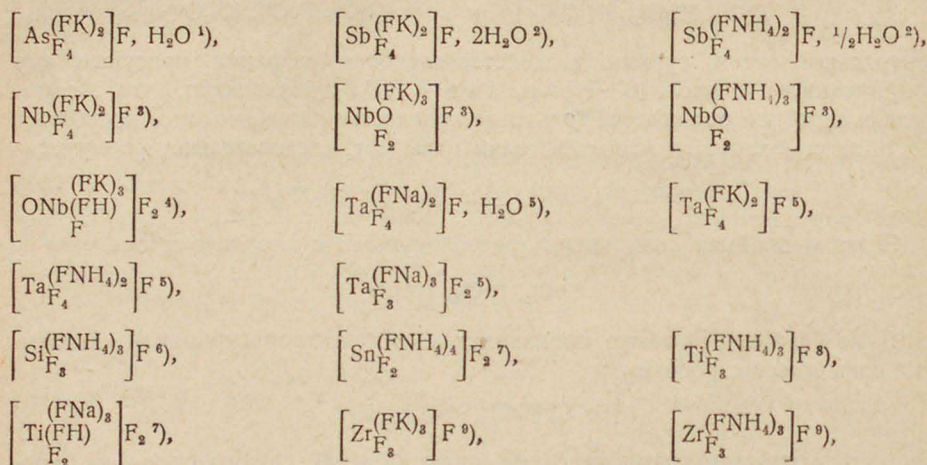
¹⁾ R. F. Weinland и H. Schmid, Z. a. Ch. 44, 41 (1905).

²⁾ Молекулы H_2O , вероятно, связываются с атомом магния или железа, вытесняя при этом атомы галогенов остатков MgCl или FeCl_2 во вторую сферу.

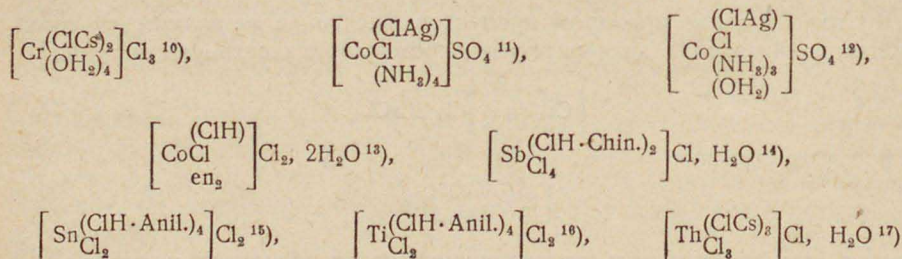
³⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 36, 349 (1903); он же и M. Tarasch, там же 49, 437 (1906).

⁴⁾ A. Werner, B. 34, 1602 (1901).

Внедрение фторидов



Внедрение хлоридов



¹⁾ C. Marignac, A. 145, 249 (1868).

²⁾ C. Marignac, A. 145, 243, 247 (1868).

³⁾ H. Baker, Soc. 35, 760 (1879); Rb- и Cs-соли этого ряда см. C. W. Balke и E. F. Smith, C. 1909, I, 433.

⁴⁾ C. Marignac, A. ch. [4] 8, 31 (1866).

⁵⁾ C. Marignac, там же [4] 9, 253, 268 (1866); C. W. Balke, C. 1905, II, 1160, 1228.

⁶⁾ Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters, III [1], стр. 190.

⁷⁾ C. Marignac, J. 1859, 106.

⁸⁾ A. Piccini, C. r. 97, 1065 (1883); C. 1883, 788.

⁹⁾ B. Franz, B. 3, 58 (1870); C. Marignac, J. pr. [1] 80, 429 (1860); J. 1860, 137; 1879, 184.

¹⁰⁾ A. Werner, B. 34, 1602 (1901).

¹¹⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 14, 31 (1897).

¹²⁾ A. Werner, там же 15, 155 (1897).

¹³⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2], 39, 24 (1889).

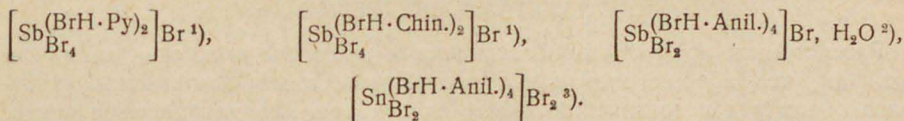
¹⁴⁾ R. F. Weinland и H. Schmid, Z. a. Ch. 14, 63 (1905).

¹⁵⁾ G. M. Richardson и M. Adams, Am. 22, 446 (1899); C. 1900, I, 282.

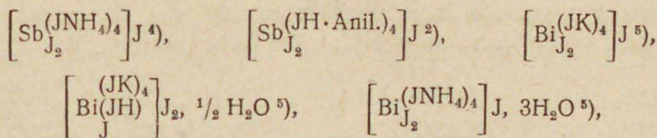
¹⁶⁾ A. Rosenheim и O. Schütte, Z. a. Ch. 26, 244 (1901).

¹⁷⁾ H. L. Wells и J. M. Willis, C. 1901, II, 844.

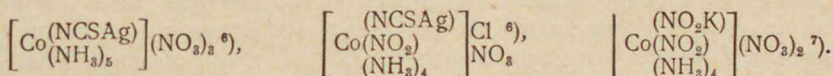
Внедрение бромидов



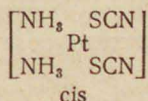
Внедрение иодидов



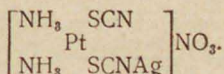
Внедрение роданидов и нитритов



[Подобного же типа соединения получены для роданидов двухвалентной платины. В частности, при действии AgNO_3 на



получается соль состава



Координационная формула соли подтверждается как химическими реакциями, так и величиной молекулярной электропроводности.⁸⁾ Это соединение представляет интерес с точки зрения подразделения комплексных соединений на продукты внедрения и продукты присоединения. Мы здесь имеем переход от типичного платодиамина (продукта присоединения) к платотриамину, причем оба остатка родана остаются в пределах внутренней сферы. Получившаяся при этом молекула AgSCN играет роль третьей молекулы аммиака. К числу соединений, заключающих во внутренней сфере молекулу соли, повидимому должна быть отнесена и соль Вильма. А. Г./.

¹⁾ A. Rosenheim и W. Stellmann, B. 34, 3378 (1901).

²⁾ H. H. Higbee, Am. 23, 162 (1900).

³⁾ G. M. Richardson и M. Adams, Am. 22, 446 (1899); C. 1900, I, 282.

⁴⁾ J. Schäffer, Ann. d. Physik 109, 613 (1860); Fr. Ephraim, B. 36, 1818 (1903).

⁵⁾ A. E. Arppe, Ann. d. Physik 64, 237 (1845); W. Linau, там же, 111, 240 (1860).

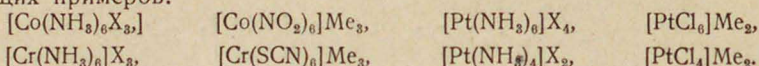
⁶⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 22, 111, 115 (1900).

⁷⁾ S. M. Jørgensen, там же 17, 473 (1898).

⁸⁾ А. А. Гринберг, Изв. Инст. по изуч. платины и др. благ. мет., вып. 6, стр. 158 (1928).

Г. ПЕРЕХОДНЫЕ РЯДЫ МЕЖДУ ПРОДУКТАМИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТАМИ ВНЕДРЕНИЯ

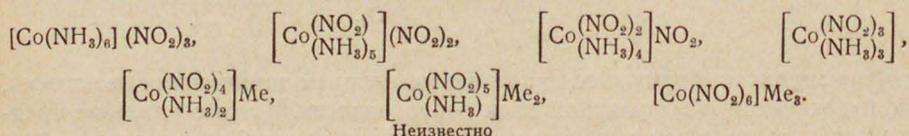
Рассматривая продукты присоединения и продукты внедрения мы всегда находили, что вообще одинаковые центральные атомы комплексных ради-
калов обоих рядов соединений имеют одинаковое координационное число.
Так как к полным продуктам внедрения принадлежат предельные типы
аммиакатов солей металлов, а к чистым продуктам присоединения — пре-
дельные типы гомогенных комплексных солей, то равенство координа-
ционных чисел имеет место и у этих групп соединений, как это видно из
следующих примеров:



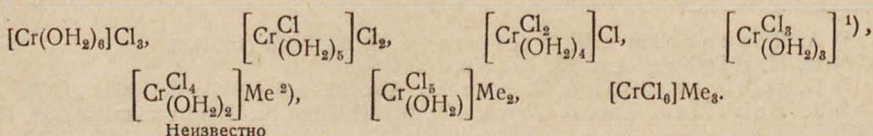
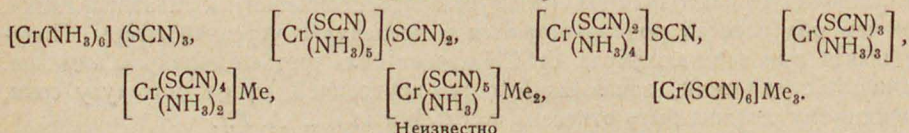
Но полные продукты внедрения связаны посредством частичных продук-
тов внедрения с гомогенными продуктами присоединения типа тринитро-
триамминкобальта, а последние, посредством гетерогенных продуктов при-
соединения, с гомогенными комплексными солями, таким образом, размещая
в ряд все эти типы соединений, мы получаем последовательный переход от
полных продуктов внедрения к гомогенным комплексным солям. Такие пере-
ходные ряды действительно наблюдаются между аммиакатами солей ме-
таллов и комплексными солями, между гидратами и комплексными солями
и т. д. Приводим главнейшие переходные ряды.

1. Переходные ряды у соединений с координационным числом шесть

Соединения кобальта



Соединения хрома



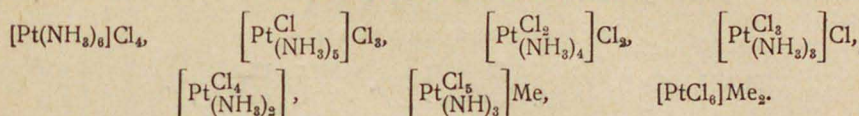
¹⁾ Известно только в форме соединения с хлористым пиридином.

²⁾ В ряду ванадия известны переходные ряды:



<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
220	11 сверху	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}_3],$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3,$
221	3	$\left[\text{Pt}^{\text{Cl}_5}_{(\text{NH})_3} \right] \text{Me},$	$\left[\text{Pt}^{\text{Cl}_5}_{(\text{NH}_3)} \right] \text{Me}$

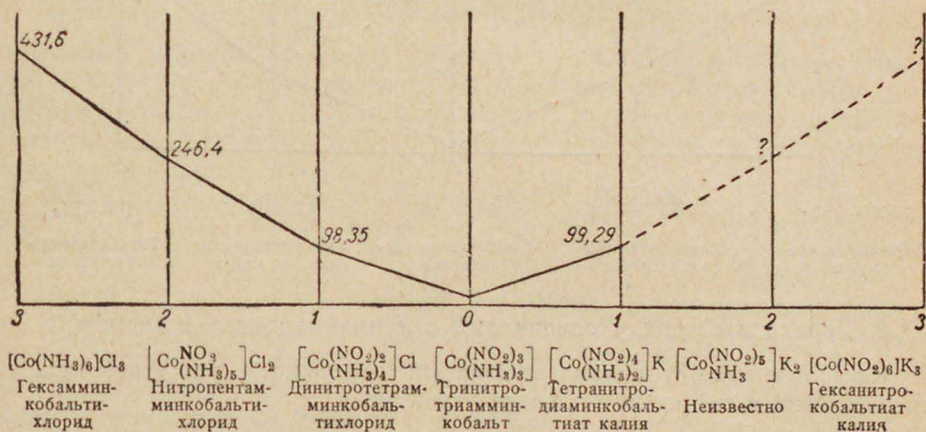
Соединения платины



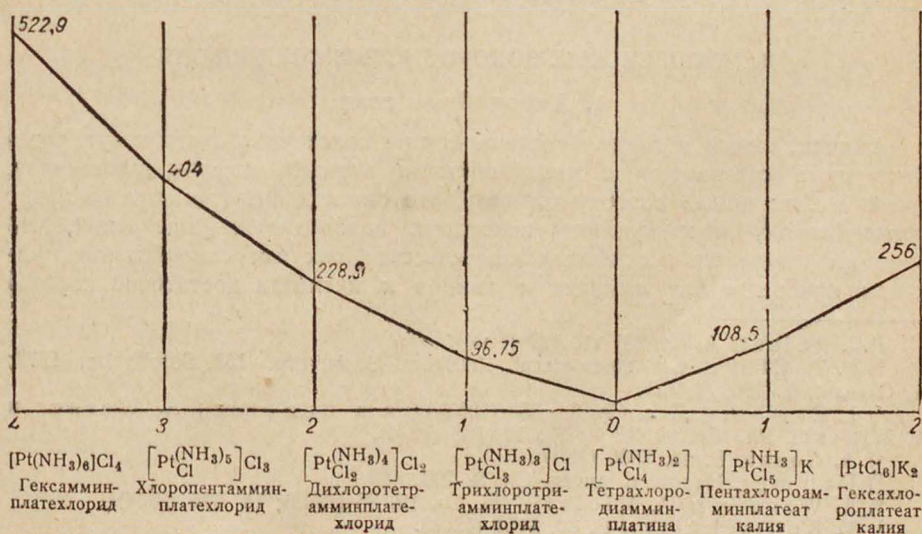
Графическое изображение электропроводности

Химические и электрохимические свойства этих соединений отчетливо выступают при графическом изображении их молекулярной электропроводности. Величины для молекулярной электропроводности даны всегда для разбавления в 1000 л и для температуры в 25°:

Ряд кобальта

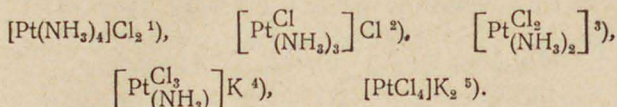


Ряд платины

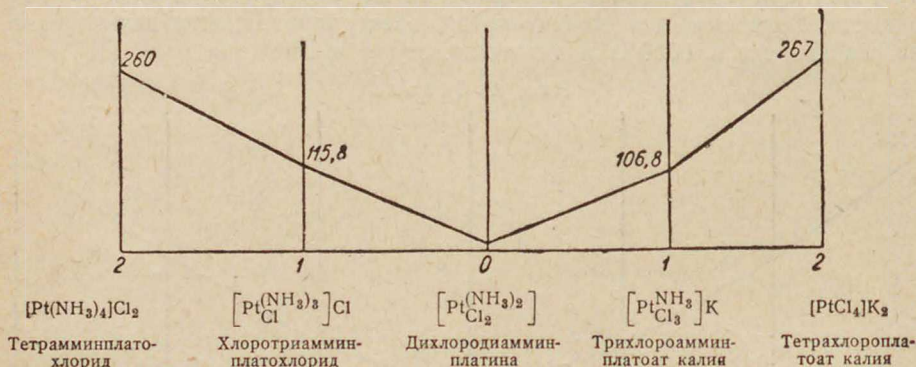


2. Переходные ряды у соединений с координационным числом четыре

Соединения платины

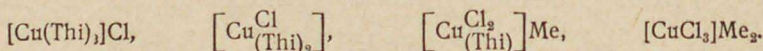


Молекулярные электропроводности этих соединений при разбавлении на 1000 л и при 25° дают следующую картину ⁶⁾.



3. Переходный ряд у соединений с координационным числом 3

Кольшюттер⁷⁾ открыл прекрасный переходный ряд этого типа у тиомочевинных соединений одновалентной меди.



Д. КОМПЛЕКСНЫЕ ВОДОРОДИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Аммонийные соли

Аммиак, амины и многочисленные другие соединения азота могут через атом азота связываться с металлическими атомами окислов, галогенидов, солей и т. п.; можно поэтому ожидать, что они подобным же образом будут присоединяться и к водороду некоторых водородистых соединений, что вряд ли нуждается в особых доказательствах, так как солеобразные продукты присоединения аммиака и аминов к кислотам достаточно хорошо

¹⁾ J. Reiset, A. ch. [3] 11, 417 (1844).

²⁾ P. T. Cleve, On ammoniacal Platinum Basis, стр. 158. Stockholm, 1872; A. Cossa, C. 1895, I, 421.

³⁾ L. Ramberg, Z. a. Ch. 83, 35 (1913) (cis- и trans-форма); A. Werner и A. Miolati, Ph. Ch. 12, 35 (1893); 14, 506 (1894).

⁴⁾ A. Cossa, B. 23, 2506 (1890).

⁵⁾ Dammer, Handb. d. anorg. Ch. 3, 792.

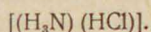
⁶⁾ A. Werner и A. Miolati, Ph. Ch. 12, 35 (1893); 14, 506 (1894).

⁷⁾ V. Kohlschütter, B. 36, 1151 (1903).

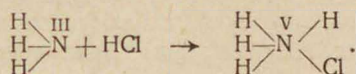
известны. Вопрос, следовательно, сводится лишь к доказательству большей вероятности координационных формул аммонийных солей по сравнению с формулами, выведенными на основании иных предположений, что и будет служить предметом дальнейшего изложения.

а) Различные формулы аммонийных солей

Защитники учения о постоянной валентности рассматривают аммонийные соли как чистые молекулярные соединения, т. е. как соединения, в которых отдельные молекулярные составные части (компоненты) сохраняются как таковые и не связаны друг с другом действующими между атомами валентными силами; с этой точки зрения формула хлористого аммония должна иметь следующий вид



Позднее образование аммонийных солей, например хлористого аммония, объяснялось увеличением числа главных валентностей азота следующим образом: трехвалентный азот аммиака может стать *пятивалентным*, присоединяя к себе, независимо одну от другой, обе составные части хлористого водорода (водород и хлор):

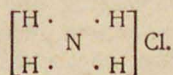


На основании координационного учения мы приходим к следующему представлению о механизме образования аммонийных солей: азот аммиака имеет еще одну свободную единицу побочной валентности, которая насыщается единицей побочной валентности водорода от HCl и образование хлористого аммония изобразится такой схемой:

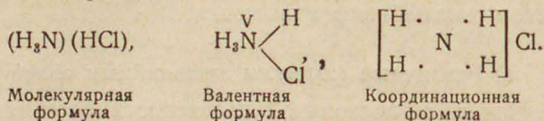


Согласно этому изображению все четыре водородных атома хлористого аммония связаны непосредственно с азотом, но так как маловероятно, чтобы один из водородных атомов насыщал иное количество сродства, нежели три остальных, то необходимо принять, что при присоединении четвертого водородного атома происходит выравнивание сродства и устанавливается такое конечное состояние, при котором все водородные атомы связаны с азотом одинаковым количеством сродства.

Радикал аммония является таким образом комплексом атомов, в котором центральный атом азота связывает четыре водородных атома, при чем на каждый затрачивается одинаковое количество сродства. У четырех водородных атомов комплекса NH_4 остаются, однако, еще определенные количества сродства, за счет которых и происходит присоединение атомов хлора. Структурно хлористый аммоний поэтому выражается следующим символом:



Мы видим таким образом, что для хлористого аммония можно вывести три совершенно различные формулы строения; для большей наглядности мы их здесь приведем рядом:



Известно, что вопрос о том, являются ли аммонийные соли молекулярными или валентными соединениями, дискутировался очень долго и был в конце концов решен в пользу валентной формулы. Но уже тот факт, что эта дискуссия долгое время не приводила к определенным результатам, указывает на сложность вопроса; необходимо поэтому для окончательного разрешения проблемы строения аммонийных солей, возникшей вновь в совершенно ином виде, привлечь сюда весь химический и физико-химический материал, характеризующий эти соли.

б) Доводы против молекулярной и валентной формул

Молекулярная формула аммонийных солей оказывается настолько несостоятельной при трактовке явлений, наблюдаемых при образовании алкилзамещенных аммонийных солей и при объяснении свойств четвертичных аммонийных оснований и солей, что ее можно и не рассматривать и ограничиться лишь разбором валентной формулы.

Прежде всего необходимо отметить, что основной довод в пользу валентной формулы, а именно непосредственная связь всех алкильных остатков в тетралкиламмонийных солях с атомом азота, с таким же успехом может служить и для доказательства правильности координационной формулы.

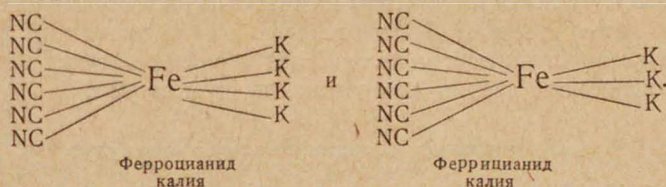
Против трактовки аммонийных солей как валентных соединений, говорят следующие доводы: в первую очередь совершенно непонятно, почему так называемая „пятая единица валентности“ азота обладает всеми свойствами единиц валентности щелочных металлов. Этого обстоятельства формула с пятивалентным азотом никаким образом не объясняет, ибо утверждение, что пятая единица валентности обладает этими свойствами, есть лишь описание этого факта в других выражениях. Если же принять во внимание, что это аномальное поведение должно наблюдаться также и у единиц валентности, фосфора, кислорода, серы и иода, в виду того, что аммонийная теория распространяется и на соли фосфония, оксония, тиония, иодония и т. д., то нельзя закрывать глаза на то, что допущение пятивалентного азота наталкивается на целый ряд внутренних противоречий. Основанная на этом допущении аммонийная теория со всеми вытекающими из нее следствиями может существовать только до тех пор, пока для объяснения разбираемых ею явлений не будет предложено более подходящего объяснения.

Неудовлетворительность аммонийной теории с пятивалентным азотом с достаточной ясностью обнаруживается еще из того, что целый ряд следствий из этой теории делался весьма нерешительно и даже более того, в некоторых случаях, аналогичных образованию аммонийных солей, предпо-

читали ее вообще не применять. В особенности хорошо это заметно на примере формул, предложенных для двойных солей (двойных галогенидов). Присоединение одной молекулы KCl к $SbCl_3$ вполне аналогично процессу образования хлористого аммония из NH_3 и HCl , поэтому оба эти процесса должны изображаться одинаково:

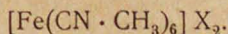


Подобное воззрение имело бы своим следствием необходимость допущения чрезчур высоких валентностей у центральных атомов высших двойных солей, так как соединения ферро- и феррицианидов калия должны были бы изображаться следующим образом¹⁾:



Однако, даже в том случае, если бы мы стали последовательно развивать эту точку зрения, мы достигли бы немногого, ибо эти формулы не могли бы объяснить нам удивительной аналогии в составе предельных типов комплексных соединений, не говоря уже о том, что они структурно не могут быть доказаны, так как о месте связи ионогенных радикалов нам ничего определенного неизвестно. Необходимо с полной ясностью отдать себе отчет в том, что те обычные методы, с помощью которых мы выводим структурные формулы различных веществ, нам о месте связи атомов калия в ферроцианиде калия могут дать так же мало указаний, как и о месте связи кислотных остатков в аммонийных солях. Если мы хотим установить строение подобного рода соединений, нам необходимо обратиться к изучению таких их производных, которые электролитически не диссоциируют²⁾. Такие соединения у ферроцианида калия действительно встречаются, а именно эфиробразные соединения железистоцианистоводородной кислоты; химические свойства их указывают на то, что органические остатки связаны в них не с железом, а с группами циана.

В качестве примера можно привести фенилжелезистоцианистоводородную кислоту Бамбергера³⁾ и полученные Хартлеем⁴⁾ соединения



Мы видим, следовательно, что в тех редких случаях, когда мы можем подвергнуть формулу строения экспериментальной проверке, результаты

¹⁾ Единственный исследователь, доведший этот вывод до конца, был А. Horstmann п.п. См. его „Theoretische Chemie einschliesslich der Thermochemie“ 1885, стр. 341.

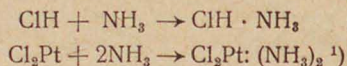
²⁾ Следует соблюдать большую осторожность при выводе строения диссоциирующих соединений на основании строения недиссоциирующих соединений!

³⁾ E. Bamberger и L. Storch, B. 26, 480 (1893).

⁴⁾ E. G. J. Hartley, C. 1911, II, 1126.

этой проверки говорят не в пользу формул, вытекающих из аммонийной теории.

К числу недостатков этой аммонийной теории следует отнести также и то обстоятельство, что образование аммонийных солей и простейших аммиакатов металлических солей объясняется ею различным образом, хотя присоединение аммиака к кислоте и присоединение его к хлориду металла:

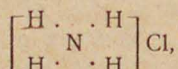


представляют два совершенно аналогичных процесса, и глубокая внутренняя связь между ними остается не вскрытой.

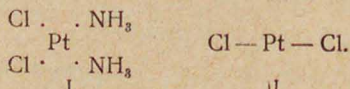
Все эти трудности доказывают, что трактовка аммонийных солей с валентной точки зрения во многих отношениях является неудовлетворительной. Из дальнейшего изложения будет ясно, что эти и еще целый ряд трудностей, с которыми сталкивается аммонийная теория с пятивалентным азотом, для координационной теории совершенно не существуют.

в) Доводы за координационную формулу

По координационной теории все четыре водородных атома в аммонийных солях находятся в прямой связи с атомом азота; это предположение прямо подтверждается строением тетрааммиаммониевых солей, в которых все водородные атомы радикала NH_4 замещены алкилами. Координационная формула объясняет экспериментальные данные по крайней мере так же хорошо, как и обыкновенная формула; преимущества же координационной формулы заключаются в том, что вопрос о поведении кислых радикалов в аммонийных солях решается ею без введения специальной гипотезы. Если мы рассмотрим формулу хлористого аммония



то мы увидим, что атом хлора соляной кислоты при образовании NH_4Cl не изменяет характера своей связи. Атомы хлора в хлористом аммонии и в хлористом водороде будут по своим свойствам относиться друг к другу примерно так же, как, например, атомы хлора дихлордиамминплатины (I) и платохлорида (II):

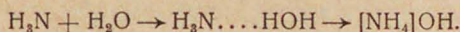


Так как в последнем случае присоединение аммиака не вызывает каких-нибудь заметных изменений в диссоциации PtCl_2 , то и присоединение NH_3 к HCl не должно существенно изменять диссоциацию основного соединения HCl . Атом хлора хлористого аммония должен поэтому по своему ионогенному характеру быть сходным с атомом хлора соляной кислоты, что дей-

¹⁾ В этом соединении оба атома хлора обладают не ионогенным характером и следовательно они должны быть присоединены непосредственно к атому платины.

ствительно и имеет место ¹⁾. В противоположность этому, водородный атом соляной кислоты при образовании хлористого аммония теряет свой прежний характер, так как он не является теперь самостоятельным ионом, а находится в связи с аммиаком в виде иона аммония.

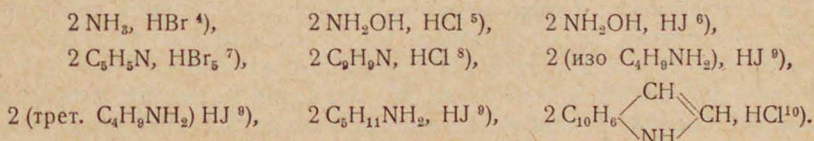
Так же просто, как свойства аммонийных солей, координационная теория объясняет и особенности гидрата окиси аммония. Гидрат окиси аммония NH_4OH образуется при присоединении аммиака к одному атому водорода воды:



Как известно, вода является плохим электролитом и распадается на ионы H и OH лишь в незначительной степени, поэтому и $[\text{NH}_4]\text{OH}$ будет обладать слабо выраженной тенденцией к распаду в водном растворе на ионы $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{H}^+ = [\text{NH}_4]^+$ и $(\text{OH})^-$. Гидрат окиси аммония, следовательно, может быть, в согласии с опытом, лишь слабым основанием ²⁾.

Координационная теория дает нам также простое объяснение существования так называемых аномальных аммонийных солей, образующихся в тех случаях, когда один эквивалент кислоты соединяется больше чем с одной молекулой аммиака.

Приводим здесь некоторые важнейшие аномальные соли, содержащие на одну молекулу галогеноводорода две молекулы амина ³⁾.



Сюда относятся также и некоторые соединения, в которых молекулярное отношение амина к кислоте больше, чем два к одному ¹¹⁾.

¹⁾ Характер связи хлора в NH_4Cl аналогичен связи хлора с водородом в водном растворе HCl , где мы фактически имеем дело с гидроксониевой солью $[\text{H}_3\text{O}]\text{Cl}$, что же касается безводного HCl , то в нем связь хлора по характеру приближается к гомеополарной. *Б. П.*

²⁾ В согласии с данными ряда авторов малая концентрация гидроксильных ионов в водном растворе $[\text{NH}_4]\text{OH}$ объясняется не малой степенью диссоциации $[\text{NH}_4]\text{OH}$, а незначительной гидратацией NH_3 . *Б. П.*

³⁾ H. L. Wheeler и его ученики, *В. 36*, 150 (1903), описывают большое количество аномальных солей амидов кислот; они представляют из себя, вероятно, аномальные оксониевые соли.

⁴⁾ W. H. Bakhuys-Roozeboom, *Р. 4*, 361 (1885); *С. 1886*, 448.

⁵⁾ W. Lossen, *А. 160*, 242 (1871).

⁶⁾ W. R. Dunstan и E. Goulding, *Сoc. 69*, 839 (1896); *С. 1896*, I, 1221.

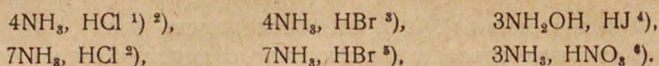
⁷⁾ E. Grimaux, *Bl. (2) 38*, 124 (1882).

⁸⁾ $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ -скатол; M. Wenzing, *А. 239*, 240 (1887).

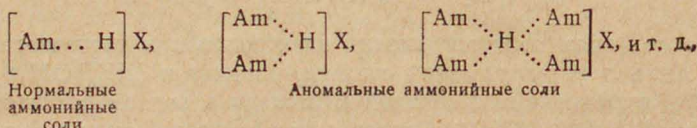
⁹⁾ W. Rudnew, *J. pr. (2) 46*, 305 (1892).

¹⁰⁾ A. Schlieper, *А. 239*, 236 (1887).

¹¹⁾ В случае, если существование соединений $7 \text{NH}_3, \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$, 6NH_3 и $7 \text{NH}_3, \text{HBr} = \text{NH}_4\text{Br}$, 6NH_3 будет подтверждено дальнейшими исследованиями, то строение их можно будет изобразить таким образом, что, не отказываясь от формулировки соединений 2-амин HX , предположить, что весь комплекс NH_4 в высших соединениях играет роль координационного центра, группируя вокруг себя молекулы аммиака.



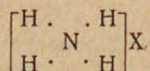
Именно на примере этих аномальных аммонийных солей можно подметить черты близкого сходства между аммиакатами солей металлов и аммонийными солями. Строение их делается совершенно понятным, если приписать Н-атомам кислотных молекул способность связывать более чем одну молекулу аммиака или амина подобно атомам металлов в металлических солях. Тогда получаются следующие формулы строения:



которые вполне отвечают формулам строения аммиакатов солей металлов. При истолковании этих формул надо, однако, принять во внимание, что NH_3 , в отличие от PtX_2 , CoX_3 , CrX_3 и т. д., уже сам по себе является электролитом, так что у аммонийных солей мы не находим такой характерной разницы между продуктами присоединения и продуктами внедрения, с какой мы сталкиваемся у аммиакатов солей металлов⁷⁾.

Аномальные аммонийные соли могут быть истолкованы с точки зрения учения о валентности только в том случае, если мы примем довольно мало вероятную гипотезу, заключающуюся в том, что молекулы аммиака или аминов вступают друг с другом в цепеобразные соединения.

Резюмируя все сказанное выше, мы приходим к выводу, что координационные формулы вполне однозначно объясняют все свойства аммонийных солей и что во всех тех случаях, когда аммонийная формула с пятивалентным азотом приводит к сомнительным выводам или требует введения новых неправдоподобных гипотез, координационная формула вполне отвечает опытным данным. Вследствие этого мы должны сделать заключение, что аммонийные соли не являются производными пятивалентного азота, а что им отвечают следующие координационные формулы:



Прекрасный пример однозначного и простого истолкования известных нам фактов из химии аммонийных солей на основании этой координационной формулы дан И. Брауном в главе об аммонии, в „Handbuch der anorganischen Chemie“ Р. Аббега, т. III⁸⁾.

¹⁾ В. Kuriloff, Ph. Ch. 25, 107 (1898).

²⁾ L. Troost, C. r. 88, 578 (1879).

³⁾ W. H. Bakhuis-Roozeboom, R. 4, 361 (1885); C. 1886, 498.

⁴⁾ W. R. Dunstan и F. Goulding, Soc. 69, 839 (1896); C. 1896, I, 1221.

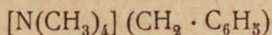
⁵⁾ L. Troost, C. r. 92, 715 (1881).

⁶⁾ A. Joannis, C. r. 135, 1106 (1902); C. 1903, I, 275.

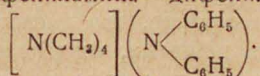
⁷⁾ Разница между продуктами присоединения и продуктами внедрения стирается по всей вероятности также и у аммиакатов солей щелочных металлов.

⁸⁾ [Эти химические выводы Вернера наилучшим образом согласуются с электростатической теорией Косселя. Б. II.]

Своеобразные аммонийные соли описаны В. Шленком и Иоганной Гольц¹⁾, получившими бензилтетраметиламмоний



при действии натрийбензила на хлорид тетраметиламмония, а при действии на то же соединение калийдифениламина—дифениламино-тетраметиламмоний:

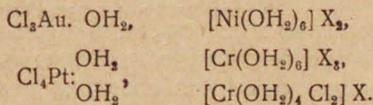


Оба соединения являются типичными электролитами, в которых, следовательно, остаток бензила или дифениламина связан ионогенной связью.

2. Оксониевые соли

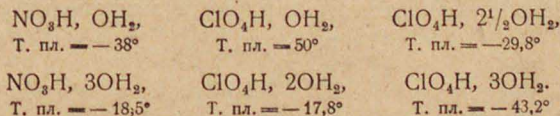
Большинство солей обладает способностью присоединять воду и ее производные таким образом, что кислород воды связывается побочной валентностью с центральным атомом металлических солей.

Можно привести следующие примеры:



Так как способность образовывать такие продукты присоединения является общей и едва ли найдется электроположительный элемент, который ею не обладает, то водород являлся бы своеобразным исключением, если бы он, особенно в его солеобразных соединениях, т. е. в кислотах, был бы лишен этой способности. Поэтому надо ожидать, что кислотный водород будет обладать способностью присоединять окислоподобные соединения. Этот факт действительно имеет место; природа образующихся при этом соединений, так называемых оксониевых солей, будет разобрана ниже.

Существование гидратов кислот известно уже давно, можно указать, например, на гидраты азотной²⁾ и хлорной³⁾ кислот:



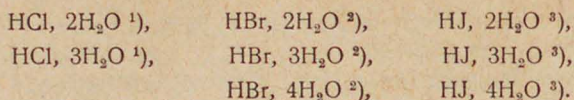
Такие гидраты часто рассматривают как высоко гидратированные кислотные окислы (приближение к ортоформам кислот), при чем это представление не может быть подкреплено наличием соответствующих солей или сложных эфиров. Вследствие этого оно является весьма мало вероятным, особенно принимая во внимание, что подобные гидраты способны образовать

¹⁾ W. Schlenk и J. Holtz, B. 50, 274, 276 (1917).

²⁾ F. W. Küster и R. Kremann, Z. a. Ch. 41, 1 (1904).

³⁾ H. J. van Wyk, Z. a. Ch. 48, 1 (1905).

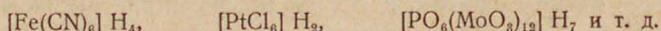
вать не только кислородные кислоты, как азотная, хлорная и т. д., но и галогеноводородные кислоты:



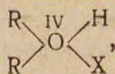
Если далее принять во внимание, что кислоты с органическими производными воды, с алкоголями, эфирами, альдегидами, кетонами и т. д. образуют совершенно такие же продукты присоединения, которые в некоторых случаях вообще не могут считаться производными кислот большей основности, то понятно, что всем этим кислотным соединениям необходимо дать иное истолкование.

а) Строение оксониевых солей

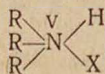
Классическими работами в области оксониевых солей являются главным образом работы Колли и Тикля ⁴⁾ (1899), А. Байера и Виллигера ⁵⁾ (1901) и А. Вернера ⁶⁾ (1902). Колли и Тикль показали, что с одним и тем же кислородным соединением, диметилпироном, могут соединяться различные кислоты, как, например, HCl , HNO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, и т. д. По А. Байеру и Виллигеру, кислород во всех формах, в которых он встречается в органических соединениях, способен к присоединению кислот. Наибольшей способностью к образованию оксониевых солей, по данным этих авторов, обладают комплексные соли, как, например:



Колли и Тикль, также как и А. Байер и Виллигер (последний лишь после некоторых колебаний), рассматривают продукты присоединения кислот к кислородным соединениям исключительно с валентной точки зрения; они считают в оксониевых солях кислород четырехвалентным и дают им формулу строения:



вполне аналогичную старой валентной формуле аммониевых солей



с пятивалентным азотом.

Продукты присоединения органических кислородных соединений к металлическим солям рядом авторов рассматривались так же, как производные четырехвалентного кислорода, в то время как гидраты по непонятным причинам были обойдены полным молчанием.

¹⁾ S. U. Pickering, B. 26, 277 (1893).

²⁾ S. U. Pickering, Phil. Mag. (5) 36, 111 (1893); C. 1893, II, 253.

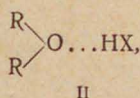
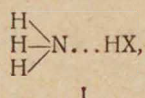
³⁾ S. U. Pickering, B. 26, 2307 (1893).

⁴⁾ J. N. Collie и Th. Tickle, Soc. 75, 710 (1899); C. 1899, II, 185, 370.

⁵⁾ A. v. Baeyer и V. Villiger, B. 34, 2679, 3612 (1901).

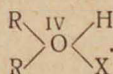
⁶⁾ A. Werner, A. 322, 296 (1902).

Вернер прежде всего обратил внимание на близкое родство органических оксониевых солей с продуктами присоединения солей металлов к соответствующим окислам и доказал их тесную связь с чисто неорганическими молекулярными соединениями. По аналогии с предложенной им формулой для аммониевых солей (I) он вывел для оксониевых солей координационную формулу (II):

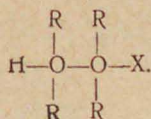


по которой валентность кислорода в этих солях, также как и в окислах, равна двум. Основные доводы в пользу координационной трактовки оксониевых солей вкратце сводятся к следующему.

За координационную формулу оксониевых солей говорит прежде всего существование так называемых аномальных оксониевых солей, т. е. солей, которые содержат более одной молекулы окисла на одну молекулу кислоты HX. Если бы в оксониевых солях действительно содержался бы четырехвалентный кислород, то при присоединении одной молекулы R_2O к молекуле HX должно было бы наступить насыщение:



Дальнейшего присоединения R_2O ожидать было бы нельзя, или же нужно было бы допустить цепеобразное соединение кислородных атомов как то изображается формулой:



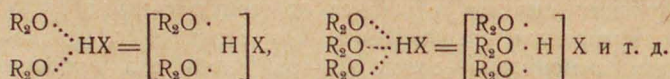
Такое допущение не может быть подкреплено серьезными доводами; оно мало вероятно уже хотя бы потому, что гидраты, аммиакаты и эфиры солей металлов, которые все сродни оксониевым солям, должны были бы тоже иметь цепеобразные формулы, неправильность которых можно, однако, строго доказать ¹⁾.

Выделение соединений окислов с кислотами в особую группу и противопоставление их, таким образом, соединениям окислов и аминов с солями металлов было бы равноценно отказу от единой систематики молекулярных соединений, что ничем нельзя было бы оправдать.

Строение аномальных оксониевых соединений с точки зрения координационной теории объясняется крайне просто. Можно с уверенностью ожидать, что водород кислоты будет иметь способность присоединять более чем одну молекулу кислородного соединения, ибо мы знаем из предыдущей главы, что он может связывать несколько молекул аммиака и аминов. Ано-

¹⁾ См. выше о строении аммиакатов солей металлов.

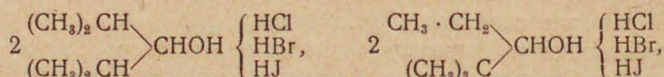
мальные оксониевые соли с точки зрения координационной теории должны изображаться следующими формулами:



вполне аналогичными формулам аномальных аммониевых солей

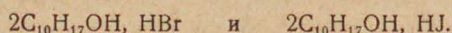


К многочисленному классу аномальных оксониевых солей принадлежат, например, следующие галогеноводородные соединения вторичных спиртов ¹⁾:

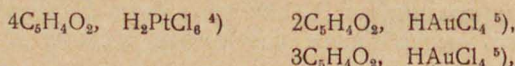


затем соединение ферроцианистоводородной кислоты с этиловым спиртом: $10C_2H_5OH, H_4Fe(CN)_6$ ²⁾,

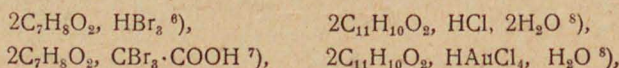
далее гидробромид и гидроиодид борнеола ³⁾:



Сюда же нужно причислить хлороплатеат и хлорауриаты пирона



некоторые соли диметилпирона $C_7H_8O_2$ и диметилхромона, $C_{11}H_{10}O_2$:

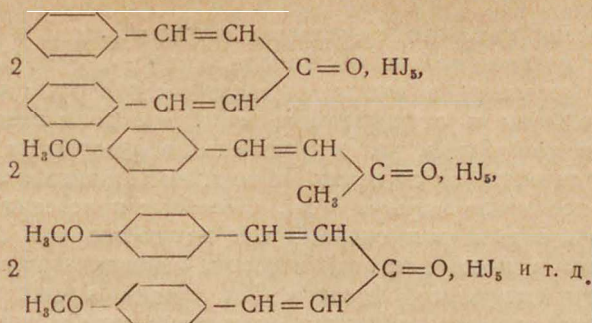


а также нитрат камфоры и гидропербромид сантонина:

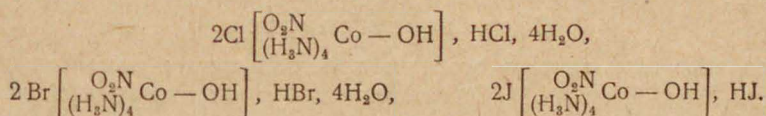


К этому же классу соединений относятся следующие соединения кислот с ненасыщенными кетонами ¹¹⁾:

- ¹⁾ A. Faworski, J. pr. (2) 88, 480 (1913).
- ²⁾ D. Mc. Intosh, Am. Soc. 30, 1097 (1908); C. 1908, II, 937.
- ³⁾ O. Wallach, A. 230, 229 (1885).
- ⁴⁾ A. Werner, A. 322, 296 (1902).
- ⁵⁾ R. Willstätter и R. Pummerer, B. 37, 3740 (1904).
- ⁶⁾ A. Hantzsch и O. Denstorff, A. 349, 1 (1906).
- ⁷⁾ W. A. Plotnikow, C. 1908, I, 2042.
- ⁸⁾ H. Simonis и A. Elias, B. 48, 1499 (1915).
- ⁹⁾ A. Shukow и F. Kassatkin, C. 1909, I, 1760.
- ¹⁰⁾ E. Wedekind и A. Koch, B. 38, 421, 429 (1905).
- ¹¹⁾ A. Hantzsch, A. 349, I, (1906).



Существуют и чисто неорганические аномальные оксониевые соли, как например, полученные Вернером галогеноводородные соединения гидроксонитротетрамминкобальтисолей ¹⁾:

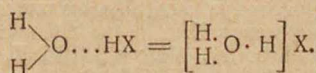


Лишним доказательством правильности Вернеровской трактовки оксониевых солей неорганических и органических окислов может служить тот факт, что эти соединения по способу их получения, свойствам и составу аналогичны соединениям солей металлов с такими же окислами, так что обоим классам соединений должны быть приписаны одинаковые формулы строения. Для соединений же окислов с солями металлов координационная формула, как видно из предыдущих глав, вполне доказана.

Прямое доказательство глубокого сходства обоих классов соединений было дано Куртом Мейером ²⁾ на примере соединений кислот и солей металлов с хиноидными веществами. Эти соединения отличаются чрезвычайно характерными спектрами поглощения, так что их можно легко сравнивать друг с другом. Спектры поглощения соединений фуксона и бензаурина с тетрахлоридом олова, с одной стороны, и с серной кислотой, с другой стороны, почти совпадают друг с другом. П. Пфейффер ³⁾ и его сотрудники, в согласии с данными работы Мейера, указали на то что окраски соединений ненасыщенных кетонов с тетрахлоридом олова и серной кислотой в широких пределах идентичны и следуют одинаковым законам.

б) Обзор оксониевых солей

Простейшие неорганические оксониевые соли — это гидраты кислот, в простейшем случае изображаемые формулой:



¹⁾ A. Werner, B. 40, 4124 (1907).

²⁾ Kurt H. Meyer, B. 41, 2568 (1908).

³⁾ P. Pfeiffer, A. 412, 280 (1917).

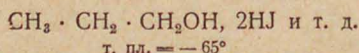
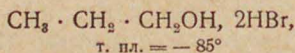
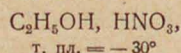
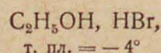
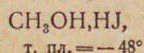
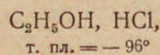
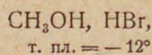
Мы видели уже, что существуют гидраты кислот, в которых на один эквивалент кислоты приходится больше одной молекулы H_2O . Обычное воззрение, что кислоты в водном растворе диссоциируют на положительные водородные ионы и отрицательные кислотные ионы надо, следовательно, изменить в том смысле, что так называемые водородные ионы в действительности являются оксониевыми ионами, аналогичными ионам аммония ¹⁾. Максимальное число молекул воды, способных присоединиться к водородному иону в водном растворе, нам еще неизвестно.

Если мы в воде один атом водорода заменим атомом металла, то мы получим гидраты окиси металлов. Мы увидим в следующей главе, что и эти соединения легко образуют оксониевые соли, и эти соли идентичны с гидратами и аквааммиакатами солей металлов.

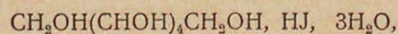
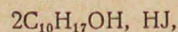
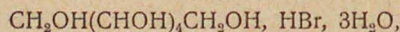
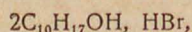
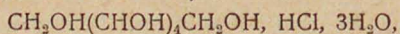
Мы вкратце остановимся еще на некоторых важнейших соединениях кислот с органическими производными воды, не претендуя на полноту изложения.

Соединения спиртов

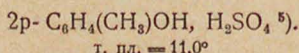
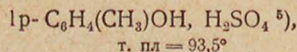
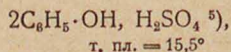
Оксониевые соли спиртов особенно простого состава получил в последнее время Мак Интош ²⁾. Они образуются с большим выделением тепла в результате смешения их компонентов при низкой температуре:



Интересны также соли дульцита, полученные Бушарда ³⁾, и борнеола, полученные Валлахом ⁴⁾:



к которым можно причислить еще некоторые сульфаты фенолов:



¹⁾ Такое присоединение молекул воды наблюдается в водном растворе также и у отрицательных кислотных ионов X.

²⁾ D. Mc. Intosh, Am. Soc. 27, 1013; C. 1905, II, 960; E. H. Archibald и D. Mc. Intosh, Soc. 85, 919; C. 1904, II, 585; O. Maass и D. Mc. Intosh, Am. Soc. 34, 1273; C. 1913, I, 695.

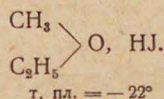
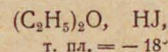
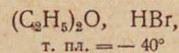
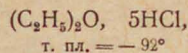
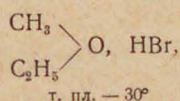
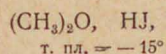
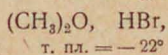
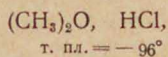
³⁾ G. Bouchardat, A. ch. (4) 27, 168 (1872); C. 1872, 246.

⁴⁾ O. Wallach, A. 230, 229 (1885).

⁵⁾ J. Kendall и D. Cl. Carpenter, Am. Soc. 36, 2498; C. 1915, I, 984.

Соединения эфиров

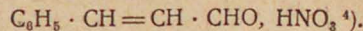
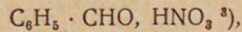
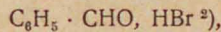
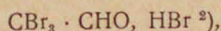
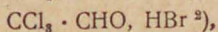
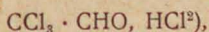
В настоящее время, благодаря работам Мак Интоша ¹⁾, нам известны галогеноводородные соединения метилового эфира, этилового эфира и метил-этилового эфира:



Получены также и сульфаты эфиров.

Соединения альдегидов

В качестве примера можно привести некоторые кислородные соединения хлорала, бромала, бензальдегида и коричневого альдегида:

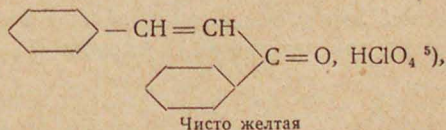


Соединения кетонов

Кислородные соединения кетонов исследованы особенно тщательно. Они, как и соответствующие соединения солей металлов, окрашены сильнее, нежели их составные части и обнаруживают, следовательно, явление галохромии.

Некоторые характерные соединения этого рода, у которых усиление окраски приходится на видимую часть спектра, приведены ниже:

Оксониевые соли ненасыщенных ароматических кетонов



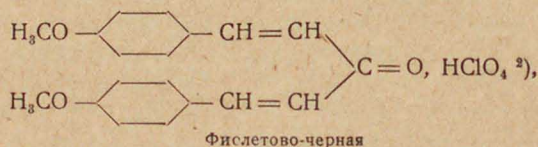
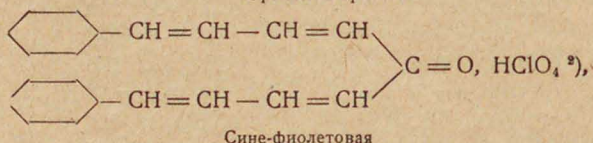
¹⁾ D. Mc. Intosh, Am. Soc. 27, 26 (1905); C. 1905, I, 588; 30, 1097 (1908); C. 1908, II, 937; O. Maass и D. Mc. Intosh, Am. Soc. 34, 1273 (1912); C. 1913, I, 695; E. H. Archibald и D. Mc. Intosh, Soc. 85, 919 (1904); C. 1904, II, 300, 585.

²⁾ D. Vorländer, A. 341, 18, 21, 22 (1905).

³⁾ A. Shukow и F. Kassatkin, C. 1909, I, 1761.

⁴⁾ J. Dumas и E. Péligot, A. 14, 65 (1835); см. также Mulder, A. 34, 149, (1840).

⁵⁾ P. Pfeiffer, A. 412, 253 (1916).



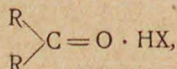
Оксониевые соли флавонов³⁾

Лутеолин, H_2SO_4 , Оранжево-красная	Кверцетин, H_2SO_4 , Оранжевая
Лутеолин HCl , H_2O , Цвета охры	Кверцетин, HBr , Оранжево-желтая
Физетин, H_2SO_4 , Яркокрасная	Мирицетин, HBr , Оранжево-красная

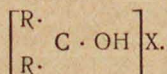
Оксониевые соли хинонов

Соединения фенантрехинона	Соединения тетраметоксиантрахинонов
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3^4)$, Цвет бихромата	$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2 (\text{OCH}_3)_4$ (1, 3, 5, 7), $\text{HZnBr}_3^5)$, Темнокрасно-фиолетовая
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{HClO}_4^5)$, Кирпично-красная	$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2 (\text{OCH}_3)_4$ (1, 4, 5, 8), $\text{H}_2\text{ZnBr}_4^6)$, Коричнево-черная

Всем этим оксониевым солям, согласно нашим теоретическим рассуждениям, нужно приписать следующую общую формулу строения:



которую можно написать иначе, если желательно подчеркнуть солеобразный характер этих продуктов присоединения, а именно: ⁷⁾



¹⁾ К. А. Hofmann и Н. Kirmreuther, B. 42, 4856 (1909).

²⁾ Р. Pfeiffer, A. 412, 253 (1916).

³⁾ А. G. Perkin, Soc. 69, 1439 (1896); C. 1896, II, 970; см. также C. 1895, II, 406; 1896, I, 813.

⁴⁾ F. Kehrman и M. Mattisson, B. 35, 343 (1902).

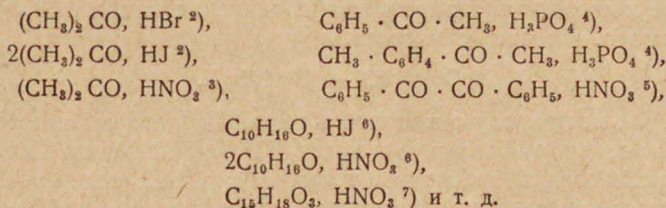
⁵⁾ К. А. Hofmann, A. Metzler и H. Lecher, B. 43, 178 (1910).

⁶⁾ O. Fischer и H. Ziegler, J. pr. (2) 86, 302 (1912).

⁷⁾ A. Hantzsch, B. 55, 953 (1922).

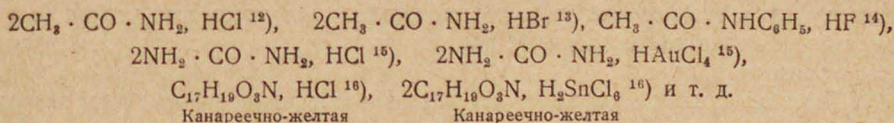
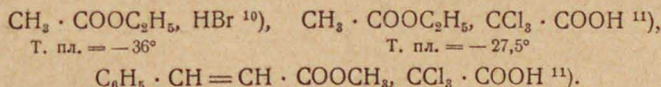
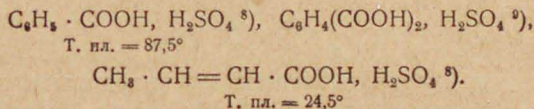
П. Пфейффером ¹⁾ была предложена теория, объясняющая явление усиления окраски при образовании оксониевых солей кетонов.

Насколько широко распространено образование оксониевых солей у кетонов, видно из следующих примеров ($C_{10}H_{16}O$ = камфора; $C_{15}H_{18}O_3$ = сантонин):



Соединения карбоновых кислот и их производных

Мы ограничимся приведением некоторых характерных примеров таких соединений:



¹⁾ P. Pfeiffer, A. 376, 292 (1910); 383, 92 (1911); 412, 253 (1917).

²⁾ E. H. Archibald и D. Mc. Intosh, Soc. 85, 919 (1904); C. 1904, II, 300, 585; O. Maass и D. Mc. Intosh, Am. Soc. 34, 1273 (1912); C. 1913, I, 695.

³⁾ D. Mc. Intosh, Am. Soc. 27, 1013 (1905); C. 1905, II, 960.

⁴⁾ A. Klages, B. 32, 1549 (1899).

⁵⁾ G. Reddelien, J. pr. (2) 91, 213 (1915).

⁶⁾ A. Shukow и F. Kassatkin, C. 1909, I, 1760; A. Fleischer и A. Kekulé, B. 6, 936 (1873).

⁷⁾ E. Wedekind и A. Koch, B. 38, 421, 429 (1905).

⁸⁾ J. Kendall и Cl. Carpenter, C. 1915, I, 983.

⁹⁾ S. Hoogewerff и van Dorp; R. 18, 212, 213 (1899), 21, 352 (1902); C. 1899, II, 21; 1903, I, 150.

¹⁰⁾ O. Maass и D. Mc. Intosh, C. 1913, I, 695.

¹¹⁾ J. Kendall и J. E. Booge, C. 1916, II, 976.

¹²⁾ Beilstein, 4 Aufl. 2 Bd., S. 178.

¹³⁾ J. Topin, A. ch. (7) 5, 111 (1895); C. 1895, 1112.

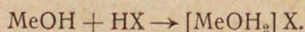
¹⁴⁾ R. F. Weinland и H. Lewkowitz, Z. a. Ch. 45, 39 (1905).

¹⁵⁾ Beilstein, 4 Aufl., 3. Bd. S. 54, 56.

¹⁶⁾ P. Pfeiffer, A. 383, 148 (1911); $C_{17}H_{19}O_3N$ = пиперин.

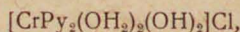
3. Соотношения между оксониевыми солями и аквосолями (Теория аддитивного солеобразования)

Как уже указывалось в прошлом отделе гидраты и аквоаммиакаты солей металлов являются типичными неорганическими оксониевыми солями, так как их тоже можно рассматривать как соединения гидратов окисей металлов (гидроксосоединения) с кислотами ¹⁾



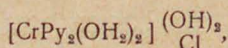
Этот взгляд на природу аквосолей и гидратов, который привел к теории аддитивного солеобразования, высказан П. Пфейффером ²⁾ на основании его исследований тетрагидропиридинхромовых солей. А. Вернер построил на основе теории аддитивного солеобразования Пфейффера общую теорию оснований и кислот.

Если на красно-фиолетовый тетрагидропиридинхромхлорид подействовать в водном растворе пиридином или аммиаком, то соль теряет две молекулы хлористого водорода, образуя беловато-серо-зеленую, трудно растворимую в воде соль



в которой с атомом хрома, обладающим координационным числом 6, связаны две молекулы пиридина, две молекулы воды и две гидроксильных группы (атом хлора имеет ионогенный характер). Мы назовем поэтому это соединение дигидроксодиаквопиридинхромхлоридом.

Этот продукт отщепления HCl не может быть основной солью



потому что в этом случае гидрат окиси, не говоря уже о том, что он был бы координационно ненасыщенным, должен быть сильным основанием, хорошо растворимым в воде.

Действие соляной кислоты на дигидроксосоединение мы теоретически можем представить себе в виде двух совершенно различных процессов. Может образоваться либо продукт замещения $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, либо продукт присоединения $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_3$.

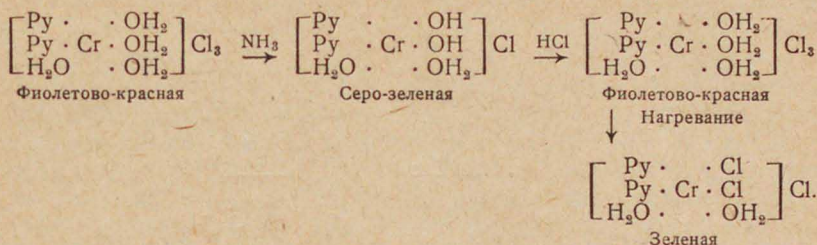
Первое соединение является зеленым дихлордиаквопиридинхромхлоридом, последнее — в случае, если оксониевые соли и аквосоли ведут себя одинаково — фиолетово-красным тетраквохлоридом, из которого отнятием HCl может быть получено дигидроксосоединение. Если подействовать на водную взвесь дигидроксохлорида соляной кислотой, то образуется количественно фиолетово-красный тетраквохлорид и ни следа зеленого дихлорхлорида. Тетраквохлорид, отщепляя воду, переходит в дихлорхлорид лишь при нагревании.

Действие соляной кислоты на гидроксосоединение является следовательно реакцией присоединения, а не замещения. Разницы между оксониевыми солями и аквосолями не существует.

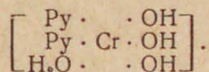
¹⁾ Здесь опущены те группы, координированные с атомом металла, которые для наших рассуждений не имеют значения.

²⁾ P. Pfeiffer, B. 39, 1864 (1906); Z. a. Ch, 31, 401 (1902); B. 39, 1879 (1906).

Всю последовательность переходов от тетраквохлорида до дихлорохлорида можно для наглядности изобразить следующим образом:



Аналогичные превращения наблюдались так же и у других солей ряда тетраводипиридинхрома, у бромида, у сульфата и т. д. При этом были выделены, кроме новых дигидроксоослей, еще моногидроксоосли, а также тригидроксоосоединение (лежащее в основе всего ряда солей):

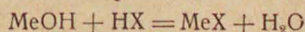


Гидроксоосли могут участвовать в многочисленных реакциях двойного обмена, при которых комплексные радикалы остаются неизменными; их поведение, следовательно, аналогично поведению обычных солей. Далее было найдено, что из водных растворов тетравослей удается, при действии некоторых солей, например SCNК, выделить в осадок непосредственно гидроксоосли. Эта реакция возможна потому, что тетравосли в водном растворе частично диссоциированы на гидроксоосли и кислоты.

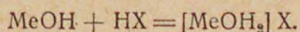
В следующей таблице наглядно сопоставлены взаимные соотношения тетравослей и отдельных рядов гидроксоослей; она ясно нам показывает, что для содержащих гидроксил дипиридиновых соединений хрома характерным является аддитивное солеобразование и что реакции замещения в данном случае не имеют места.

Но не следует думать, что аддитивное образование солей ограничивается только этими дипиридиновыми соединениями хрома; удалось показать, что также в ряду диаквотетраммин- и диакводиаэтилендиаминхромовых солей (П. Пфейффер) и у многочисленных подобных солей хрома, кобальта, платины и рутения (А. Вернер) нормальной формой солеобразования у гидроксоосоединений является присоединение кислот (см. стр. 240).

Мы должны сделать, следовательно, заключение (П. Пфейффер), что гидраты окисей тяжелых металлов, поскольку они содержат связанные с металлом гидроксильные группы, при образовании солей присоединяют к себе кислоты. Старая схема образования солей:



должна быть по крайней мере для гидратов окисей тяжелых металлов заменена следующей схемой:



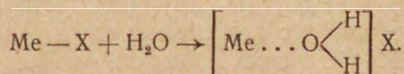
Продукты замещения MeX образуются из первичных продуктов присоединения в результате вторичной реакции, путем отщепления воды:



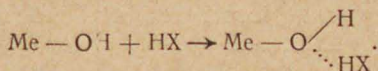
Эти продукты по существу не являются настоящими солями, но лишь производными аквосолей с неионогенно связанным отрицательным остатком.

Эта аддитивная теория, расширенная Вернером и приведшая к новой теории оснований и кислот, будет подвергнута более подробному разбору в следующем отделе. Нам кажется полезным вернуться еще раз к вопросу об отношениях аквосолей к оксониевым солям.

Соединения типа $[\text{MeOH}_2] \text{X}$ могут быть изображены прежде всего как продукты внедрения воды между металлом и отрицательным остатком. В этом случае мы говорим об аквосолях и принимаем, что молекула H_2O соединяется побочной валентностью с атомом металла и что отрицательный остаток оттесняется от атома металла и связывается с ним непрямой связью:



В этой главе мы, однако, видели, что подобные соединения $[\text{MeOH}_2] \text{X}$ образуются также путем присоединения кислоты HX к гидрату окиси MeOH . С этой точки зрения соединения $[\text{MeOH}_2] \text{X}$ нужно назвать оксониевыми солями и сопоставить их с органическими оксониевыми солями. В этих солях, следовательно, водород кислоты связан побочной валентностью с кислородным атомом гидроксильной группы:



При ближайшем рассмотрении обеих формул гидратов $[\text{MeOH}_2] \text{X}$ становится ясным, что они в отношении взаимного расположения атомов почти тождественны,¹⁾ и что различие заключается лишь в характере взаимной связи атомов; эти различия проистекают от дифференциации понятий главной и побочной валентной связи.

Если же не делать различия между главными и побочными валентностями и статью, например, на точку зрения валентной теории Косселя, то тогда разница между формулой аквосолей и формулой оксониевых солей гидратов совершенно исчезла бы.

Из этого примера отчетливо видно, что сегодняшние наши представления о природе сил главных и побочных валентностей имеют лишь временный характер, что они являются лишь паллиативом, замена которого более твердыми представлениями означала бы большой шаг вперед.

4. Теория оснований, кислот и солей

а) Теория оснований (А. Вернер)²⁾

Установленный П. Пфейффером факт, что гидраты окисей тяжелых металлов являются „гидроксосоединениями“, образующими с кислотами соли путем реакции присоединения, а не замещения, А. Вернер переносит

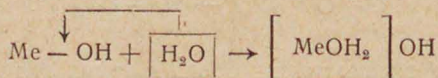
¹⁾ Несколько различным в обеих формулах является лишь положение ионогенного отрицательного остатка.

²⁾ A. Werner, B. 40, 1433 (1907).

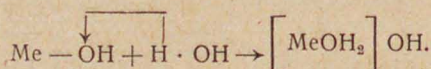
сит на все гидраты окисей металлов, в которых гидроксильная группа связана непосредственно с металлом, то есть и на гидраты окисей щелочно-земельных и щелочных металлов и рассматривает все эти гидраты окисей как гидроксосоединения. Он придерживается взгляда, что щелочная реакция, которую показывают в водном растворе многочисленные гидраты окисей металлов, появляется не потому, что гидраты окисей диссоциируют на ионы металлов и гидроксильные ионы, а потому что гидроксильные группы, прочно связанные с металлом, присоединяют водородные ионы воды и, нарушая таким образом равновесие воды, освобождают гидроксильные ионы. Металлические гидраты окисей MeOH и продукты присоединения к ним воды, которые являются настоящими основаниями $[\text{MeOH}_2] \text{OH}$, распадающимися на ионы $[\text{MeOH}_2]^+$ и $(\text{OH})^-$ находятся друг с другом в такой же связи, как аммиак, NH_3 , с гидратом окиси аммония, $[\text{NH}_4]\text{OH}$, как фосфористый водород, PH_3 , с гидратом окиси фосфония, $[\text{PH}_4]\text{OH}$, и т. д.

В дальнейшем мы будем называть каждое соединение, образующее с водой гидрат, диссоциирующий в водном растворе на комплексный положительный ион и гидроксильный ион, ангидрооснованием, гидрат же — аквооснованием или, короче, просто основанием.

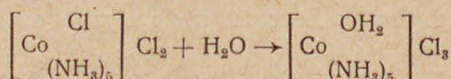
Прежде всего мы должны уяснить себе, каким образом происходит присоединение воды к ангидрооснованиям, имеем ли мы тут дело с внедрением воды между металлом и гидроксидом или же с присоединением воды к гидроксиду ангидрооснования, соответственно действию кислоты на MeOH :



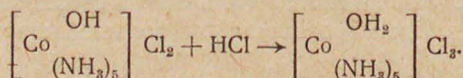
или же



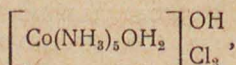
С этими двумя а priori возможными процессами мы можем сравнить, например, внедрение воды в хлоропентаминкобальтхлорид:



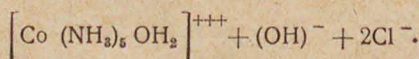
и присоединение кислоты к гидроксопентаминкобальтхлориду:



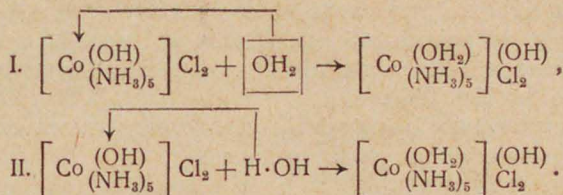
В качестве примера рассмотрим случай гидроксопентаминкобальтхлорида, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$. Эта соль в водном растворе обладает ясно щелочной реакцией и переходит, следовательно, до определенного состояния равновесия, в аквооснование



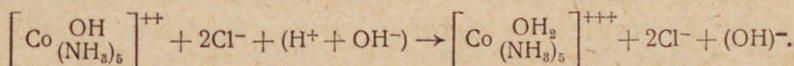
распадающееся на ионы



Вопрос, следовательно, в этом случае заключается в том, является ли образование аквооснования процессом внедрения I или процессом присоединения II:



Если реакция протекает по уравнению I, то это обозначает, что связь кислорода с металлом должна разорваться для того, чтобы дать возможность образоваться совершенно подобной связи; это является однако мало правдоподобным, в особенности потому, что образование аквооснования посредством присоединения воды к гидроксильной группе (уравнение II) происходит гораздо проще. Второй процесс и электрохимически более вероятен:

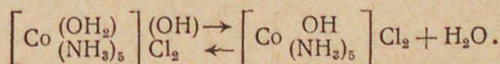


Было бы странным, если бы активные ионы водорода не принимали бы участия в реакции, а главная роль принадлежала бы неактивным, недиссоциированным молекулам воды.

Образование аквооснований из ангидрооснований (гидроксосоединений) происходит, следовательно, путем присоединения *воды* к гидроксильным группам, образование комплексных ионов $[\text{MeOH}_2]^+$ аквооснований — путем присоединения *водородных ионов* к гидроксильным группам; внедрения воды между металлом и гидроксидом не происходит.

На основании вышеизложенного мы можем ангидрооснования охарактеризовать следующим образом: ангидрооснования являются соединениями, которые в водном растворе связывают водородные ионы воды и вследствие этого сдвигают равновесие диссоциации воды до некоторого характерного для них предельного значения концентрации гидроксильных ионов.

Остается решить вопрос, чем же в сущности обуславливается сила аквооснований. В водном растворе аквооснования мы имеем состояние равновесия между аквооснованиями и гидроксосоединениями:

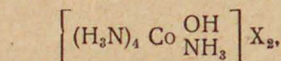


Но так как нужно допустить, что аквогидроксид, являющийся составной частью этого равновесия, в водном растворе в значительной степени расщеплен на ионы, то степень гидролитического расщепления аквогидроксида определяет собой основной характер данного соединения в том смысле, что чем меньше гидролиз, тем сильнее основание.

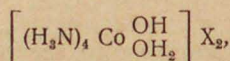
Степень гидролитического расщепления, т. е. мера участия аквооснования, а следовательно также его комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})_2]^{+++}$ в равновесии, должна зависеть от концентрации водородных ионов воды и от сред-

ства ангидрооснования $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{++}$ к водородным ионам. Так как концентрация водородных ионов воды весьма мала, то мы можем ожидать образования значительных количеств электролитически диссоциированного аквооснования только в том случае, если сродство ангидрооснования к водородным ионам сравнительно велико. Щелочная реакция гидросоединения в водном растворе будет, следовательно, тем сильнее, чем больше его сродство к ионам водорода.

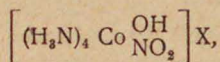
С этим заключением превосходно согласуется относительная сила основной функции приведенного ряда соединений:



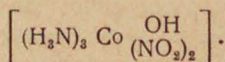
Гидроксопентамминовые соли



Гидроксоаквотетрамминовые соли



Гидроксонитротетрамминовые соли



Гидроксодинитротриамминкобальт

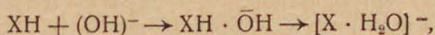
Согласно общепринятым взглядам можно было бы предположить, что гидроксонитротетрамминовые соли и гидроксодинитротриамминкобальт, комплексные радикалы которых содержат нитрогруппы, в водном растворе будут обладать более слабо основным характером, чем гидроксопентаммин- и гидроксоаквотетрамминовые соли. В действительности же имеет место обратное явление. Гидроксодинитротриамминкобальт и гидроксонитротетрамминовые соли обладают в водном растворе значительно более сильной щелочной реакцией чем гидроксопентаммин- и гидроксоаквотетрамминовые соли, так как первые выделяют из раствора азотнокислого серебра окись серебра, в то время как последние к этому неспособны. Тот факт, что отрицательный характер входящих в комплекс нитрогрупп не уменьшает способности этих соединений к образованию аквооснований, а наоборот, усиливает ее, прекрасно согласуется с допущением, что эта способность зависит, главным образом, от силы сродства гидроксильных групп к водородным ионам.

Все вышесказанное несомненно верно также и для многочисленных комплексных органических соединений, доказательством чему являются свойства четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований, сульфониевых и иодониевых оснований, положительные радикалы которых построены главным образом из металлоидных элементов. Тот факт, что трифенилкарбинол, несмотря на то, что он содержит три отрицательных фенильных остатка, является значительно более сильным ангидрооснованием нежели метиловый спирт, может быть рационально объяснен только с этой точки зрения.

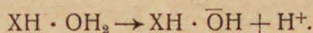
б) Теория кислот (А. Вернер)

Мы знаем, что водородные атомы кислот обладают способностью присоединять молекулы воды. При этом образуются соединения типа оксониевых солей, которым в простейшем случае соответствует формула $\text{XH} \cdot \text{OH}_2$; от них производятся, путем замены водородного атома воды на атомы металлов и органические остатки, многочисленные неорганические и органические оксониевые соли, о которых мы говорили в прошлой главе.

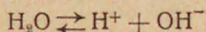
Весьма вероятно, что водород кислоты также способен присоединять гидроксильные ионы воды:



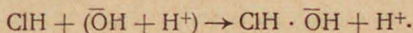
при чем возникают ионы гидрата кислоты, образование которых можно себе представить также в результате электролитической диссоциации оксониевых солей ¹⁾: $\text{XH} \cdot \text{OH}_2$:



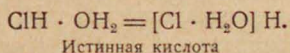
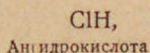
Эта точка зрения приводит нас к новому представлению о природе галогеноводородных кислот. В то время, как до сих пор считалось, что кислотная природа галогеноводородов в водном растворе объясняется электролитической диссоциацией на ион галогена и ион водорода, согласно новой теории молекулы галогеноводорода вообще не диссоциируют на ионы, но, сдвигая равновесие воды,



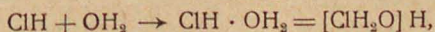
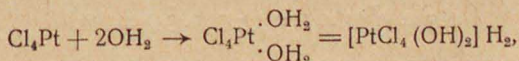
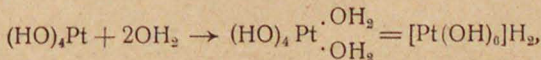
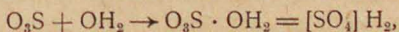
соединяются с гидроксильными ионами и таким образом, освобождают Н-ионы воды:



Таким образом, водородные ионы, находящиеся в водном растворе галогеноводородов, образуются не из галогеноводородов, а из воды. Галогеноводороды вообще не кислоты, они являются так называемыми ангидрокислотами, из которых истинные кислоты (аквокислоты) образуются лишь при присоединении воды:

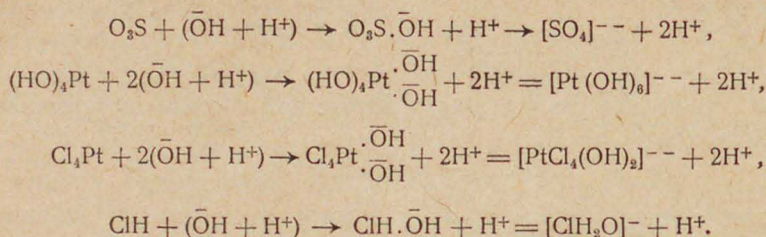


В один ряд с кислородсодержащими кислотами $[\text{SO}_4]\text{H}_2$, $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$, $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ и т. д. станут, следовательно, не сами галогеноводороды, а их гидраты; сами галогеноводороды по своим свойствам аналогичны ангидридам этих кислот (ангидрокислотам,) как SO_3 , $\text{Pt}(\text{OH})_4$, PtCl_4 и т. д.; особенно ясную картину взаимоотношений всех этих соединений мы получим, сопоставляя уравнения образования отдельных истинных кислот:



¹⁾ Не совсем ясно, почему оксониевые соли могут диссоциировать только по уравнению $\text{XH} \cdot \text{OH}_2 \rightleftharpoons \text{XH} \cdot \bar{\text{O}}\text{H} + \text{H}^+$. По крайней мере столь же вероятным является уравнение диссоциации $\text{XH} \cdot \text{OH}_2 \rightleftharpoons \text{X}^- + \text{H}^+ \cdot \text{OH}_2$ (по аналогии с диссоциацией аммониевых солей). Теория кислот Вернера указывает, на мой взгляд, на один из возможных путей, по которому может происходить образование ионов водорода или ионов гидрата водорода (П ф е й ф ф е р).

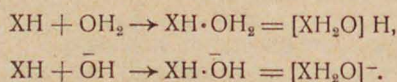
которые, будучи написаны на языке ионных уравнений, примут следующий вид:



Резюмируя все эти рассуждения, которые можно распространить также на многочисленные другие классы кислот, мы можем сказать, что необходимо делать резкое различие между ангидрокислотами и аквокислотами. Под *ангидрокислотой* мы понимаем всякое соединение, образующее с водой гидрат, который в водном растворе отщепляет водородные ионы; ангидрокислоты являются, следовательно, выражаясь электрохимически, соединениями, связывающими в водном растворе гидроксильные ионы воды и сдвигающими этим равновесие диссоциации воды до некоторого, характерного для них, предельного значения концентрации водородных ионов. Аквокислотой или короче просто кислотой называем мы всякий гидрат, отщепляющий в водном растворе водородные ионы.

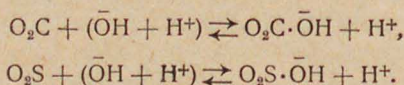
Смотря по природе центрального атома, ангидрокислоты можно разбить на различные подгруппы; мы вкратце остановимся на некоторых из них.

Большую группу образуют так называемые водородистые кислоты; мы понимаем под этим бескислородные водородистые соединения, водород которых может связываться с водой или с гидроксильными ионами по следующим уравнениям:

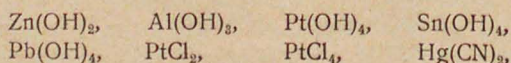


Сюда принадлежат галогеноводороды, сероводород, азотистоводородная кислота и т. д.

Вторую группу образуют окислы, обладающие свойствами ангидрокислот, которые в водном растворе находятся в равновесии со своими гидратами или же с их ионами, например, двуокись углерода, двуокись серы и т. д. ¹⁾:



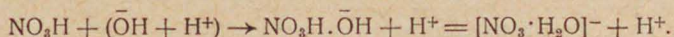
К классу ангидрокислот надо причислить далее многочисленные гидраты окисей металлов, галогениды металлов, цианиды металлов и т. д., например:



¹⁾ К этой группе относятся также и кислотные ангидриды SO_3 , N_2O_5 , Cl_2O_7 , но „гидролитические диссоциационные равновесия“ здесь резко сдвинуты в сторону образования гидратов и их ионов.

которые, как и галогеноводороды, обладают способностью связывать гидроксильные ионы. При рассмотрении гидроксокислот и их солей мы уже упоминали об аквокислотах этих ангидросоединений.

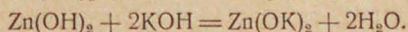
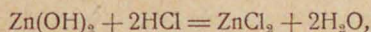
Возможно, что кислородные кислоты, как H_2SO_4 , HNO_3 и т. д., которые образуются из ангидрокислот (SO_3 , N_2O_5) при присоединении к ним воды, сами, в свою очередь, являются ангидрокислотами. Если, например, водород HNO_3 может присоединять аммиак, то непонятно, почему бы он не мог в водном растворе присоединить и гидроксильные ионы:



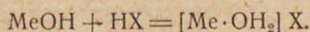
Вопрос о том, играет ли этот процесс образования водородных ионов более существенную роль нежели тот, который основан на увеличении диссоциации воды, присоединенной при образовании HNO_3 из N_2O_5 , вряд ли может быть решен. Но это является вопросом второстепенного значения, так как ионы NO_3 в водном растворе во всяком случае гидратированы, поэтому обе точки зрения приводят в данном случае к одинаковым результатам.

в) Теория амфотерных соединений (П. Пфейффер)¹⁾

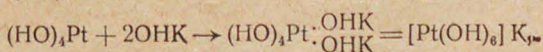
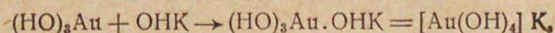
Известен целый ряд таких соединений, которые растворяются как в щелочах, так и в кислотах, и которые обладают, следовательно, как кислым, так и щелочным характером. Мы называем их, по Бредигу, амфотерными соединениями. К этим амфотерным соединениям принадлежат прежде всего гидраты окисей металлов, как, например, гидрат окиси цинка, алюминия, олова. По обычным воззрениям образование солей этих гидратов окисей металлов с кислотами происходит путем замещения гидроксильной группы отрицательными радикалами кислот, и образование солей с основаниями путем замещения водородного атома гидрата окиси атомом щелочных металлов:



Мы видели, однако, что образование солей гидратов окисей металлов с кислотами нужно рассматривать как процесс присоединения (образование аквосоли), а не замещения:



Кроме того, некоторые гидраты окисей металлов, как, например, $\text{Au}(\text{OH})_3$ и $\text{Pt}(\text{OH})_4$, реагируют с основаниями таким образом, что молекулы основания присоединяются к металлическим атомам гидратов окисей тяжелых металлов, образуя гидроксоли (см. стр. 116)

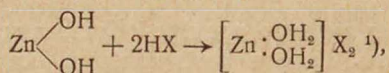


¹⁾ Р. Pfeiffer, В. 40, 4036 (1907).

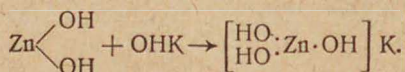
Вследствие этого мы приходим к совершенно иному представлению относительно природы амфотерных гидратов окисей тяжелых металлов, а именно:

амфотерные гидраты окисей металлов являются соединениями, обладающими способностью присоединять как кислоты с образованием аквосолей, так и гидраты окисей щелочных металлов с образованием гидроксолей.

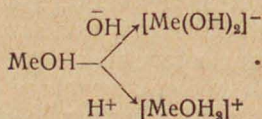
Возьмем в качестве примера обладающий амфотерными свойствами гидрат окиси цинка; образование солей этого гидрата с кислотами происходит путем присоединения молекул кислот с образованием гидратов цинковых солей:



а с основаниями — путем присоединения гидратов окисей щелочных металлов с образованием гидроксоцинкатов:



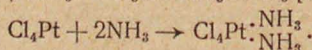
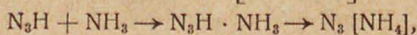
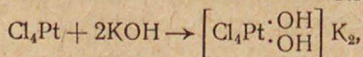
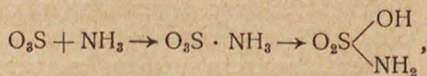
Остальные амфотерные гидраты окисей металлов ведут себя так же как гидрат окиси цинка. Они также дают с кислотами гидраты солей металлов (аквосоли), а с основаниями гидроксосоли, т. е., выражаясь электрохимически, с водородными ионами образуют ионы гидрата металлов, а с гидроксильными ионами — гидроксометаллические ионы:



г) К теории солей (А. Вернер)

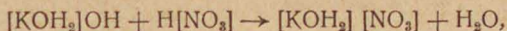
В дополнение к развитым уже нами соображениям относительно природы оснований и кислот, мы рассмотрим еще два вопроса, касающиеся продуктов обмена между основаниями и кислотами, т. е. солей. Мы рассмотрим, во-первых, вопрос о гидратации солей в твердом и растворенном состоянии и, во-вторых, вопрос о механизме гидролиза солей.

Гидратированное состояние солей. При соединении ангидрооснований с ангидрокислотами образуются, смотря по их природе, соединения совершенно различного характера. Это показывают следующие реакции:



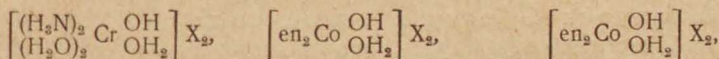
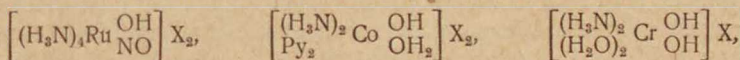
¹⁾ Мы оставляем в стороне вопрос о координационном насыщении атома цинка молекулами воды, в виду того, что в данном случае он является несущественным.

Но при действии аквооснований на ангидрокислоты или истинные кислоты, или же аквокислот на ангидрооснования, образуются всегда соединения солеобразного характера. Согласно новой теории оснований и кислот, можно было бы ожидать, что при этом всегда будут образовываться гидратированные соли (аквосоли):



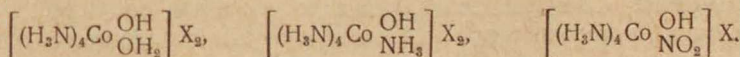
Часто это действительно имеет место, но все же не всегда (образование NaCl , KCl и т. д.); таким образом получается, казалось бы, несоответствие между теоретически ожидаемым и действительным поведением указанных соединений. Это несоответствие тотчас же исчезает, если мы примем во внимание степень прочности аквосолей.

Приводимый ниже ряд гидроксолей показывает, что степень прочности аквосолей может меняться в широких пределах в зависимости от характера соединения; все эти соли были выделены в твердом состоянии:



trans-форма

cis-форма



Наиболее прочным является хлорид акво-нитрозо-тетрамминрутения $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Ru}(\text{OH}_2)\text{NO}]\text{Cl}_3$. Склонность последнего к переходу в ангидросоль, т. е. в соответствующее хлоросоединение, настолько мала, что этот переход достигается лишь продолжительным кипячением с соляной кислотой. Почти такую же прочность обнаруживает и диаквадипиридиндиамминкобальтихлорид $[\text{Py}_2(\text{H}_3\text{N})_2\text{Co}(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$; аквохлориды последующих рядов солей переходят, напротив того, уже при продолжительном действии соляной кислоты на холоду в хлоросоединения. Еще легче идет отщепление воды у аквопентаминкобальтихлорида $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}(\text{NH}_3)\text{OH}_2]\text{Cl}_3$ и у диаквотетрамминкобальтихлорида $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Co}(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$, которые уже при стоянии в концентрированном водном растворе переходят в хлоросоли. Но все же последние два соединения еще настолько прочны, что они могут быть осаждены из водного раствора соляной кислотой.

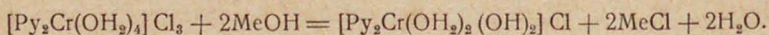
Совершенно иными свойствами обладает хлорид ряда нитроаквотетрамминкобальта $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Co}(\text{OH}_2)\text{NO}_2]\text{Cl}_3$, аквооснование которого отличается сильно щелочным характером. Из его водного раствора соляная кислота и даже хлористый калий тотчас же осаждают ангидросоль $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{CoCl}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$, так что аквосоль таким путем не может быть получена. Полученный иным путем твердый аквохлорид переходит при стоянии в течение короткого времени в ангидросоль. Молекула воды связана в этом соединении, следовательно, настолько непрочно, что существование аквохлорида может быть доказано только в особых условиях.

Выделить в твердом состоянии аквохлорид ряда динитротриаммина оказалось вообще невозможным. Хлородинитротриамминкобальт $[(H_3N)_3CoCl(NO_2)_2]$, окрашенный в интенсивно красный цвет, растворяется в воде медленно, но хорошо, образуя желтый раствор. Этот желтый цвет показывает, что при растворении образуется аквосоль формулы $[(H_3N)_3Co(OH_2)(NO_2)_2]Cl$. Хлористый калий, однако, осаждает из желтого раствора аквосоли красное безводное хлоросоединение.

Эти факты указывают нам на то, что малая прочность или же невозможность существования твердых аквосолей совершенно не противоречат существованию аквосолей в водном растворе; из них далее следует, что аквосоли тем более прочны, чем слабее соответствующие аквооснования, потому что разобранным первыми аквосолям отвечают слабые, а последним — очень сильные аквооснования. Поэтому хорошо известный факт, что наиболее сильные основания, гидраты окисей щелочных металлов, образуют преимущественно безводные соли, объясняется таким образом, что аквосоли, образующиеся в первый момент, являются мало прочными.

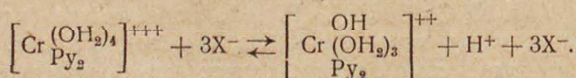
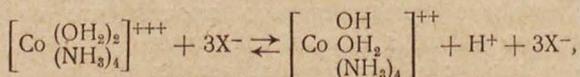
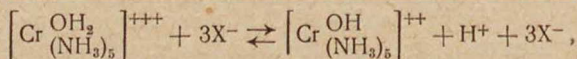
Существенное влияние на прочность аквосолей оказывает также родство кислотных остатков к центральному атому. Если их стремление войти в непосредственную связь с металлическим атомом велико, аквосоль легко теряет воду.

Гидролитическое расщепление солей. В основе наших рассуждений будет лежать тот факт, что аквааммиакаты солей металлов, в противоположность чистым аммиакатам, в водном растворе обладают кислой реакцией. Причина этого станет нам сейчас же ясна, если мы вспомним, что аквосоли при действии оснований переходят в гидроксосоли, отщепляя кислоту. Можно напомнить хотя бы про поведение тетрааквадипиридинхлорида:

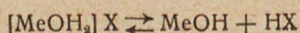


Эту склонность аквосолей к образованию гидроксосолей нужно привлечь к объяснению кислой реакции их водного раствора, т. е. их гидролиза. Мы должны, следовательно, приписать каждой аквосоли способность отдавать водородные ионы до известного равновесного состояния, с образованием гидроксосолей или их ионов:

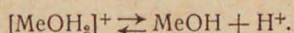
Примеры:



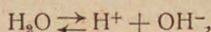
Опуская в этих уравнениях те координированные группы, которые не принимают участия в подобного рода процессах, мы придем к следующей схеме, изображающей гидролиз аквосоли:



или же в виде ионного уравнения:

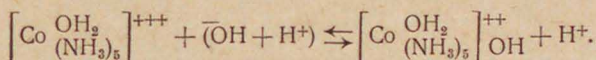


Мы приходим, следовательно, на основании изучения гидросоединений и процессов аддитивного солеобразования, к представлению о гидролизе аквоаммиакатов солей металлов, весьма значительно отличающемуся от обычных представлений. По теории Аррениуса гидролиз солей представляют себе обычно таким образом, что ион металла, соединяясь до известного предела с гидроксильными ионами, сдвигает равновесие воды



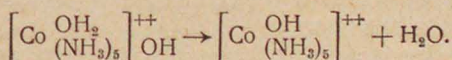
при чем освобождается эквивалентное количество водородных ионов.

Мы должны себе представить таким образом, по Аррениусу, гидролиз аквопентаминкобальтихлорида приблизительно следующим образом:



В пользу этого предположения нельзя, однако, привести никаких фактов. Прежде всего по этой теории гексамминкобальтовые соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ и нитропентаминкобальтовые соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$ тоже должны были бы обладать кислой реакцией, чего, однако, не наблюдается. Далее, по аналогии с другими соединениями мы могли бы ожидать, что такой гидрат окиси аквопентамина будет сильным основанием (см., например, свойства гидрата окиси гексамминкобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$), но в этом случае он должен был бы сильно диссоциировать на ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{+++}$ и OH^- , что, конечно, уничтожило бы действие гидролиза.

Выход можно было бы найти в том предположении, что образующееся в первую очередь, согласно теории гидролиза Аррениуса, аквооснование, тотчас же, отщепляя воду, переходит в гидроксометаллический ион.

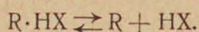


Такое представление внесло бы, однако, ненужное усложнение в картину гидролиза, так как оно предполагает наличие переходной ступени между аквосолью и гидросоединениями, хотя всю совокупность фактов можно прекрасно объяснить и без этого предположения. Теория Аррениуса не дает также удовлетворительного объяснения тому факту, что из сильно уксуснокислых растворов целого ряда аквосолей нейтральные соли осаждают непосредственно гидроксоли. Ведь концентрация гидроксильных ионов в таких кислых растворах настолько незначительна, что нельзя понять, почему именно эти ионы обуславливают гидролиз.

Вернер и Пфейффер выделили таким образом целый ряд гидроксолей при действии нейтральных солей на кислые растворы аквосолей. Можно указать, например, что из водного, сильно кислого раствора диаквадимииндипиридинкобальтихлорида $[\text{Pu}_2(\text{H}_3\text{N})_2\text{Co}(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$ соответствующий гидроксобромид $[\text{Pu}_2(\text{H}_3\text{N})_2\text{Co}(\text{OH}_2)\text{OH}]\text{Br}_2$ выпадает даже при прибавлении бромистоводородной кислоты.

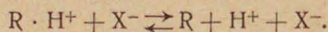
Этих фактов достаточно для того, чтобы доказать непригодность теории гидролиза Аррениуса для объяснения наблюдаемых явлений. Так как гидролитический процесс у гидратов солей металлов должен протекать таким же образом, как и у аквааммиакатов, то мы должны теорию Аррениуса заменить новыми представлениями также и для обыкновенных солей и их гидратов. На основании этих рассуждений можно дать следующее общее определение гидролиза:

Гидролитическими процессами называются такие процессы, которые протекают по общему уравнению:



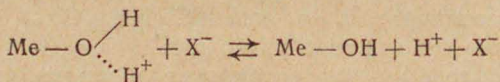
Гидролитические процессы являются, следовательно, обычными процессами диссоциации того же типа, который мы наблюдаем у газообразного хлористого аммония в отсутствии воды.

Для водных растворов новое уравнение гидролиза принимает следующий вид:

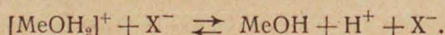


Это уравнение показывает нам, что гидролиз соединения $R \cdot HX$ в водном растворе зависит главным образом от сродства водородных ионов к молекулам R , т. е. от склонности водородных ионов к образованию комплексов. Степень гидролиза определяется концентрацией обоих родов ионов $R \cdot H^+$ и H^+ , так что гидроксильные ионы воды при гидролизе, в противоположность взгляду Аррениуса, существенной роли не играют.

Если мы под R будем подразумевать гидрат окиси металла $MeOH$, то общее уравнение гидролиза примет следующий вид:

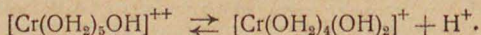
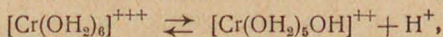


или



Это уравнение изображает процесс гидролиза аквааммиакатов и обыкновенных гидратов солей металлов.

Таким образом, подробно исследованный Бьеррумом¹⁾ гидролиз хромилхлоридгидрата, $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, в водном растворе происходит следующим образом:



Главная реакция гидролиза это первая; вторая происходит лишь в незначительной степени; третий теоретически возможный продукт гидролиза $[Cr(OH_2)_3(OH)_3]$ образуется лишь при прибавлении оснований.

П. Пфейфер²⁾ показал, что применение закона действующих масс к новой теории гидролиза приводит к известным уравнениям гидролиза Аррениуса, так что эта теория является правильной и с количественной точки зрения³⁾.

¹⁾ N. Bjerrum, Ph. Ch. 73, 724 (1910).

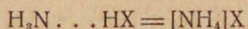
²⁾ P. Pfeiffer, B. 40, 4036 (1907).

³⁾ [Современное положение вопроса о кислотах и основаниях подробно освещено в соответствующей главе дополнений. Б. П.].

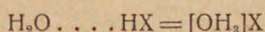
5. Соли фторония, хлорония и т. п.

После того, как мы познакомились в последних главах с солями аммония и оксония, естественно возникает вопрос, существуют ли соответствующие соли фторония, хлорония, бромония и иодония. Мы можем на этот вопрос ответить утвердительно. Общеизвестны, например, соли дифенил-иодония $[J(C_6H_5)_2]X$, весьма похожие на четвертичные аммониевые соли $[N(CH_3)_4]X$.

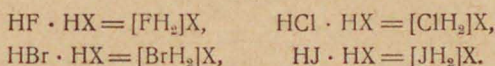
Простейшие ониевые соли галогенидов должны, по аналогии с простейшими солями аммония:



и простейшими солями оксония:

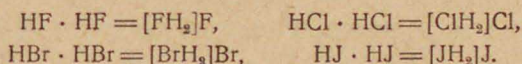


иметь формулы:



Они должны быть, следовательно, ни чем иным, как соединениями галогеноводородов с различными кислотами.

Если мы представим себе две молекулы галогеноводорода, связанные между собою, то мы получим соединения следующего вида:



Согласно этому, мы можем бимолекулярные формы галогеноводородов рассматривать как ониевые соли с галогеном в качестве центрального атома. Непосредственного доказательства правильности этой точки зрения мы, однако, пока еще не имеем.

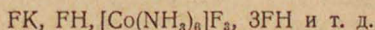
Из всех галогеноводородов в обычных условиях бимолекулярен только фтористый водород, хлористый водород обыкновенно мономолекулярен, но в растворе муравьиной кислоты ¹⁾ он тоже бимолекулярен.

Если мы в формулах бимолекулярного галогеноводорода заменим водородный атом атомом металла, то получим кислые галогениды состава MeX, NX :



формулы которых вполне аналогичны формулам $\left[O \begin{smallmatrix} Me \\ H_2 \end{smallmatrix} \right] X$ оксониевых солей гидратов оксидов металлов.

К кислым фторидам этого рода принадлежат, например:



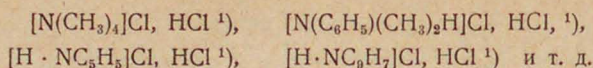
Число их значительно увеличилось благодаря работам Вейнланда ²⁾ и его учеников. Соответствующие кислые хлориды $MeCl, HCl$ изучались Корчинским ³⁾ и Кауфлером и Кунцем ⁴⁾.

¹⁾ H. Zanninovich-Tessarini, Ph. Ch. 19, 251 (1896).

²⁾ R. F. Weinland и F. Reischle, B. 41, 3671 (1908); R. E. Weinland и H. Lewkowicz, Z. a. Ch. 45, 39 (1905).

³⁾ A. Korczynski, B. 41, 4370 (1908).

⁴⁾ F. Kaufler и E. Kunz, B. 42, 385, 2482 (1909).

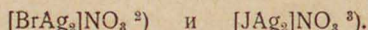


Подобные же рассуждения приложимы и к кислым галогенидам более сложного состава.

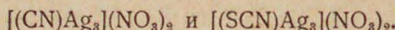
Замещая *оба* водородных атома простейших солей фторония, хлорония и т. д. атомами металлов, мы получим следующую группу ониевых солей:



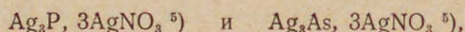
К этому типу мы, вероятно, должны причислить оба нитрата:



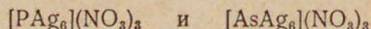
Если присоединить к соли $[\text{JAg}_2]\text{NO}_3$ еще одну молекулу AgNO_3 , то мы получим соединение $[\text{JAg}_3](\text{NO}_3)_2^4)$. К. Гельвиг показал, что в этом соединении имеется комплексный положительный радикал $[\text{JAg}_3]$. Аналогичное строение имеют, несомненно, цианистые и роданистые соединения:



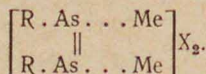
К этим замещенным металлами ониевым солям галогенидов следует причислить также два соединения, важных с аналитической точки зрения:



которые мы должны рассматривать как комплексные соли формулы:

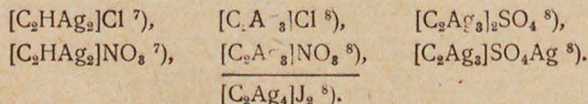


с центральным атомом, обладающим координационным числом 6. К числу таких соединений относятся также интересные и важные в терапевтическом отношении соединения мышьяка с металлическими солями (Ag , Au , Cu , Hg , Pt -соли), которым соответствует общая формула:



Соединения эти получены Эрлихом и Каррером⁶⁾

К замещенным металлами ониевым солям мы должны причислить также ряд карбониевых солей, образующихся при присоединении C_2HAg и C_2Ag_2 к AgX , в которых координационным центром является комплекс C_2 :



¹⁾ F. Kaufler и E. Kunz, B. 42, 385, 2482 (1909).

²⁾ K. Hellwig, Z. a. Ch. 25, 176 (1900).

³⁾ K. Hellwig, Z. a. Ch. 25, 168 (1900).

⁴⁾ K. Hellwig, Z. a. Ch. 25, 157 (1900).

⁵⁾ D. Vitali, C. 1893, 1, 466; Th. Poleck и K. Thümmel, B. 16, 2435 (1883).

⁶⁾ P. Ehrlich и P. Karrer, B. 48, 1634 (1915).

⁷⁾ C. Willgerodt, B. 28, 2108 (1895).

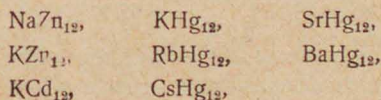
⁸⁾ Berthelot и Delépine, A. ch. (7) 19, 21 (1900); C. r. 129, 370 (1899).

В главе о строении кристаллов мы увидим, что комплексные соединения с положительными радикалами, центральные атомы которых состоят из металлоидов, вокруг которых расположены атомы металлов, имеют принципиально важное значение. Поэтому было бы весьма важно, если бы эти соединения, число которых еще весьма невелико, подверглись систематическому исследованию для определения их пока еще довольно гипотетичной формулы строения.

Е. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Молекулярные соединения, рассмотренные выше, имели в своем составе два или несколько соединений первого порядка.

Если мы заменим в этих молекулярных соединениях одну из составных частей простым веществом, металлоидом или металлом, то мы получим до сих пор еще немногочисленную группу соединений высшего порядка, принципиальное значение которой заключается в том, что она является переходом от настоящих соединений высшего порядка к соединениям первого порядка. К таким „переходным соединениям“ мы должны причислить ряд соединений, хотя и состоящих, как и обычные соединения первого порядка, из двух простых веществ, но по своему составу и свойствам отвечающих соединениям высшего порядка. К числу их относятся прежде всего некоторые сплавы щелочных и щелочноземельных металлов с тяжелыми металлами, содержащие максимальное количество тяжелого металла. Из приведенных формул ¹⁾, сильно напоминающих формулы некоторых молекулярных соединений:

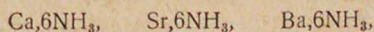


видно, что состав этих сплавов не зависит от валентности положительных металлов, так как одновалентные щелочные металлы и двухвалентные щелочноземельные металлы образуют сплавы одинакового типа.

Из координационных соединений элементов мы остановимся прежде всего на аммиакатах щелочных и щелочноземельных металлов.

Аммиачные соединения щелочных металлов еще мало изучены, в то время как аммиачные соединения щелочноземельных металлов подробно исследованы Краусом ²⁾ и, прежде всего, Бильцем и Гюттигом ³⁾.

Щелочноземельные металлы кальций, стронций и барий присоединяют шесть молекул аммиака; при этом образуются аммиакаты:



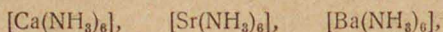
обладающие отчетливым металлическим блеском.

¹⁾ Для некоторых из этих сплавов возможна хотя и маловероятна формула с 11 или 13 атомами тяжелых металлов; см. по этому поводу указания в „Handbuch von Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters.“

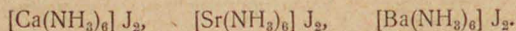
²⁾ C. A. Kraus, Am. Soc. **30**, 653 (1908).

³⁾ W. Biltz и G. F. Hüttig, Z. a. Ch. **114**, 241 (1920).

Эти гексаммины металлов, изображаемые следующими формулами:



у которых, следовательно, атом металла окружен шестью молекулами аммиака, представляют собой свободные, положительные комплексные радикалы аммиакатов солей:



Особенно интересным является при этом то обстоятельство, что, по Бильцу и Гюттигу, нет существенной разницы между связью аммиака с металлом и с солью (ионом металла).

Это особенно хорошо видно при сопоставлении величин сродства щелочноземельных металлов и их иодидов к аммиаку.

В таблице указаны абсолютные температуры разложения аммиакатов для давления $p = 50$ мм Hg и, кроме того, теплоты их образования.

	[Me (NH ₃) ₆]		[Me (NH ₃) ₆] J ₂	
Ca	285°	10,31 кал	369°	13,63 кал
Sr	277	9,90 кал	335	13,40 кал
Ba	270	9,68 кал	293	10,80 кал

Исследования Руфа и Гехта¹⁾ над аммиакатами серы показывают, что аммиак может присоединяться также к атомам металлоидов:



Следующую группу соединений элементов образуют соединения окиси углерода с тяжелыми металлами, из которых описаны пока следующие:

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ т. кип. = 102,7°²⁾,
Янтарно-желтая жидкость

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ²⁾,
Красные кристаллы

$\text{Co}(\text{CO})_4$ т. кип. = 51°²⁾,
Оранжево-красные кристаллы

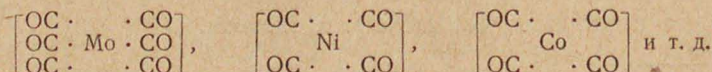
$\text{Co}(\text{CO})_8$ ²⁾
Черное вещество

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ т. кип. = 43°²⁾,
Бесцветная жидкость

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ ²⁾,
Бесцветные кристаллы
(легко возгоняющиеся)

$\text{Ru}(\text{CO})_x$ ²⁾
Оранжевые кристаллы

Этим соединениям, которые легко распадаются на свои составные части и не находятся ни в какой связи с солеобразными соединениями данных металлов, мы припишем следующие координационные формулы:



¹⁾ O. Ruff и L. Hecht, Z. a. Ch. **70**, 58 (1911).

²⁾ L. Mond, H. Hirtz и M. D. Cowap, Z. a. Ch. **68**, 207 (1910).

³⁾ L. Mond, C. Langer и F. Quincke, Chem. N. **62**, 97 (1890); C. 1890, II, 544; M. Berthelot, C. r. **112**, 1343 (1891); C. 1891, II, 250.

Мы уже видели выше, что окись углерода может присоединяться также и к *металлическим солям*, образуя соединения высшего порядка (смотри стр. 168).

Соединения окиси углерода со щелочными металлами резко отличаются по своим свойствам от соответствующих соединений тяжелых металлов. Из подобного рода соединений лучше всего исследовано соединение окиси углерода с калием. Это солеобразное соединение $(\text{СОК})_6$ представляет собой калиевую соль гексаоксидбензола.

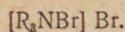
К третьей группе молекулярных соединений элементов относятся продукты присоединения галогенов.

Мы уже знаем (см. стр. 102), что галогены обладают способностью соединяться с галогенидами, с образованием полигалогенидов. Нужно добавить еще, что галогены могут присоединяться к аминам и многочисленным кислородсодержащим органическим соединениям, образуя молекулярные комплексы.

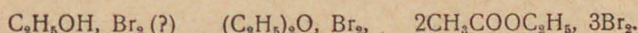
Из соединений аминов с галогенами можно указать на полученные А. Ганчем¹⁾ соединения:



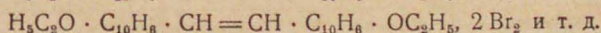
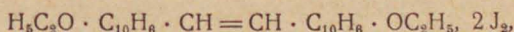
их следует рассматривать как галогенозамещенные аммонийные соли формулы:



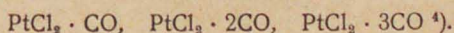
Продукты присоединения брома к простым органическим спиртам, эфирам и сложным эфирам исследованы Мак Интошем²⁾:



А. Ганч³⁾ описал соединения брома и иода с диметилпироном, диэтоксидинафто стильбеном, диэтоксидинафто стильбенбромидом и диксантиленом:



[Исследования последних лет увеличили число известных нам соединений окиси углерода с металлическими солями, однако не внесли еще полной ясности в вопрос о строении карбонильных соединений. Маншо и его сотрудники подтвердили существование соединений:



Для Pd обнаружено существование соединения $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CO}$ желто-коричневого до лимонножелтого цвета, образующегося при взбалтывании раствора PdCl_2 с CO или при пропускании смеси CO с CH_3OH над сухим PdCl_2 при комнатной температуре⁵⁾. Маншо и Кениг⁶⁾ получили

¹⁾ А. Hantzsch и W. Graf, B. 38, 2154 (1905).

²⁾ D. Mc. Intosh, Soc. 87, 784 (1905).

³⁾ А. Hantzsch и O. Denstorff, A. 349, 1 (1906).

⁴⁾ W. Manchot, B. 58, 2518 (1925).

⁵⁾ W. Manchot и J. König, B. 59, 883.

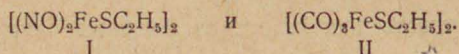
⁶⁾ W. Manchot и J. König, B. 58, 2173 (1925).

карбонильное соединение двухвалентного Rh путем нагревания $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с CO, при чем образуются рубиновокрасные иглы состава $\text{RhCl}_2 \cdot \text{RhO} \cdot 3\text{CO}$, в водном растворе постепенно разлагающиеся с выделением металлического Rh. Это соединение способно вступать в обратимую реакцию обменного разложения с NO по уравнению:

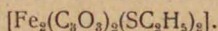


Маншо и Талл получили бесцветные пластинчатые кристаллики карбонила золота состава $\text{AuCl} \cdot \text{CO}$ при действии CO на AuCl_3 , при чем при этой реакции всегда происходит частичное восстановление до металла.

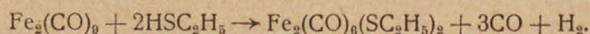
Вопрос о том, входит ли окись углерода в состав комплекса в виде нейтральной молекулы или же в виде иона, в настоящее время еще нельзя считать решенным. В пользу первого предположения говорит существование смешанного карбонила двухвалентного Co состава $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{CO}]$ ¹⁾, в котором CO фигурирует в качестве нейтральной молекулы. Противоположной точки зрения придерживаются Рейлен и его сотрудники²⁾, рассматривающие карбонилы как внутренние соли псевдокислоты $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_3$. В качестве доказательства своей точки зрения авторы указывают на существование двух аналогичных соединений



В соединении I Fe трехвалентно, следовательно NO является здесь анионом. Соединение II, вполне аналогичное I, должно рассматриваться как

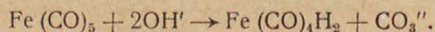


Соединение $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ будет иметь, следовательно, строение $[\text{Fe}_2(\text{C}_3\text{O}_3)_3]$. При действии меркаптана на $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ образуется соединение II по реакции:



Образование CO и H_2 объясняется разложением образующейся в первый момент крайне нестойкой псевдокислоты $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_3$. По мнению авторов продукты взаимодействия аммиака с пентакарбонилом железа должны рассматриваться как диацидодиаминовые соединения с координационным числом 4, например, $\text{FeC}_3\text{O}_3(\text{NH}_3)_2$.

В последнее время Гиберу и Феттеру³⁾ удалось получить чрезвычайно интересное соединение состава $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$, образующееся проще всего при действии NaOH на пентакарбонил железа по реакции:



Этот гидрид карбонила железа плавится при -70° и представляет при 190° бесцветное кристаллическое вещество, чрезвычайно легко разлагающееся на $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_3$ и H_2 . По мнению авторов, это соединение обла-

¹⁾ W. Manchot и H. Gall, B. 59, 1056.

²⁾ H. Reihlen, A. v. Friedolsheim и W. Ostwald, Lieb. Ann. 465, 72; H. Reihlen, A. Gruhl и G. v. Hessling, Lieb. Ann. 472, 268; H. Reihlen, A. Gruhl, G. v. Hessling и O. Pfrengle, Lieb. Ann. 482, 161.

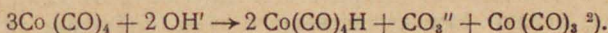
³⁾ Hieber и Comp., B. 64, 2342, 2832 (1931); Z. a. Ch. 204, 165 (1932); W. Hieber и H. Vetter, Z. a. Ch. 212, 145 (1933).

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
258	8 снизу	190°	— 190°

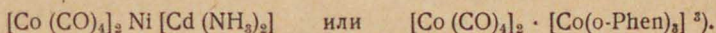
Заказ 1509.

дает симметричной замкнутой электронной оболочкой, состоящей из 18 электронов. Группа FeH_2 ведет себя как псевдоатом, аналогичный никкелю. Вопрос о свойствах атомов водорода в этом соединении изучался Файглем и Крумгольцем¹⁾, которые, в противоположность Гиберу и Феттеру, утверждают, что это соединение является кислотой. Они получили производные этого соединения с солями тяжелых металлов, как, например: $[\text{Fe}(\text{CO})_4] [\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]$ или $[\text{Fe}(\text{CO})_4] [\text{Cd}(\text{Py})_2]$. Такая точка зрения является, повидимому, более вероятной, особенно принимая во внимание, что Гибер и Феттер допускают некоторую непоследовательность, считая, с одной стороны, что гидрид карбонила железа не обладает кислотными свойствами, и утверждая, с другой стороны, что водородные атомы гидрида могут служить центрами присоединения для OH и пиридина.

Карбонил кобальта дает аналогичное соединение состава $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$, образующееся по реакции:



Это соединение более летуче, чем карбонил железа, столь же нестойко и образует производные с солями тяжелых металлов, как, например,



Вопрос о строении карбониллов служил темой целого ряда исследований⁴⁾. Предложенные схемы в большинстве случаев представляются, однако, недостаточно обоснованными, поэтому вопрос этот настоятельно требует дальнейшего изучения. Б. П.].

Ж. МНОГОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Мы знаем из опыта, что металлы, в противоположность неметаллам — углероду, азоту, кислороду, сере и т. д., вообще не обладают способностью образовывать соединения, в которых несколько металлических атомов были бы непосредственно связаны между собой. Такой способностью обладают лишь металлы, стоящие близко к металлоидам, как, например, олово. Строение неорганических комплексных соединений металлов было бы, следовательно, очень просто, если бы комплексные радикалы, содержащие металл, не обладали способностью вступать друг с другом в неионную связь посредством определенных атомов или атомных групп. Этим обуславливается почти необозримо большое разнообразие в строении комплексных неорганических соединений, которое известно нам еще далеко не во всех деталях.

Наиболее полно исследованы многоядерные аммиакаты солей металлов, на которых впервые были установлены принципы построения многоядерных соединений. Мы остановимся сперва на этих соединениях с тем,

¹⁾ F. Feigl и P. Krumholz, M. 59, 314 (1932); Z. a. Ch. 215, 242 (1933).

²⁾ W. Hieber, Z. El. 40, 158, 1934.

³⁾ o-Phen молекула о-фенантрена.

⁴⁾ См., напр., у A. A. Blanchard и W. L. Williland, Am. Soc. 48, 872 — электронные схемы строения карбониллов Ni, Co, Fe, Mo, также H. Reihlen, A. v. Friedolsheim и W. Ostwald. Loc. cit.

чтобы впоследствии перейти к другим классам многоядерных соединений, выбирая из них те, строение которых хоть сколько-нибудь известно.

1. Многоядерные аммиакаты солей металлов

Если сопоставить гексамминовые соли, являющиеся предельными типами многочисленных координационных соединений, с метаном, как предельным типом важных структурных соединений, то многоядерные аммиакаты солей металлов можно сравнить с соединениями, которые образовались путем сцепления алкильных остатков друг с другом посредством посторонних атомов кислорода, азота и т. д. При этом нельзя забывать одной существенной разницы, а именно, у многоядерных органических соединений группы, которые обуславливают сцепление углеродных атомов, соединены с ними всегда главными валентными силами, в то время, как при соединении атомов металлов посредством других атомов, кроме главных валентных сил, играют еще существенную роль побочные валентные силы. Таким образом, если мы для сравнения напомним друг под другом соответствующие многоядерные неорганические и органические соединения, то получится следующая картина:

CH_4	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$
Метан	Эфир	Диметиламин
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	$[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$	
Гексамминхромхлорид	Основной эритрохромхлорид	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	$[(\text{H}_3\text{N})_5-\text{Co}-\text{NH}_2 \dots \text{Co}(\text{NH}_2)_5]\text{Cl}_5$	
Гексамминкобальтхлорид	μ -амино-декамминдиโคбальтхлорид	

У эфира, диметиламина и у основных эритросолей углеродные или же металлические атомы соединены с кислородом или азотом чисто валентными силами, в то время как у μ -аминосолей один атом металла соединен с азотом, образующим мостик, силой главной валентности, а другой — силой побочной валентности.

В роли промежуточных звеньев между атомами металлов могут выступать

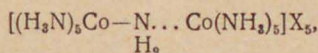
O , O_2 , OH , NH , NH_2 , NO_2 , SO_4 , $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ и т. д. ¹⁾

Два атома металла могут быть соединены между собою не только одним, но также двумя или тремя одинаковыми или различными группами, так что двоядерные металламмиачные соли можно разделить на соли с одной, двумя и тремя связями посредством мостика. Большого числа связей посредством мостика у двоядерных соединений никогда не наблюдается; факт, который находит себе простое объяснение в октаэдрическом строении комплексных радикалов. Четыре или более связи посредством мостика между двумя центральными атомами с координационным числом 6 нельзя построить без коренной ломки всего образования. При этом надо заметить, что атом металла может быть также соединен с двумя или тремя другими атомами металла связями посредством мостика, отчего

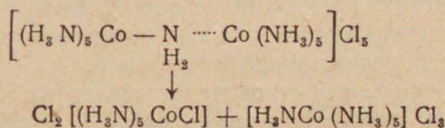
¹⁾ Возможность нахождения в комплексных соединениях между атомами металлов OH-мостиков (названных Вернером оловыми мостиками) была впервые отмечена П. Пфейфером [Z. a. Ch. 29, 130 (1901)].

образуются многоядерные аммиакаты солей металлов с четырьмя и более связями посредством мостика, структура которых может быть весьма разнообразной. Вопрос о строении многоядерных аммиакатов солей металлов мы осветим лишь на нескольких простых примерах. За подробностями отсылаем к работе Вернера¹⁾.

Начнем с солей $[\text{Co}_2\text{NH}_2(\text{NH}_3)_{10}] \text{X}_5$, отличающихся своей прекрасной, нежной, синевато-красной окраской и красивым шелковистым блеском. Если их обрабатывать некоторое время смесью соляной и серной кислот на водяной бане, то они полностью расщепляются на хлоропентамминовые и гексамминовые соли. Этот факт вполне однозначно решает вопрос о распределении молекул аммиака между обоими атомами кобальта, изображаемом следующей формулой:



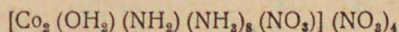
вполне объясняющей расщепление двуядерной соли на пентамминовые соли:



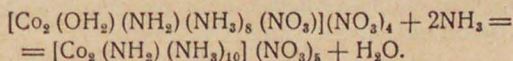
Таким образом сине-красные соли состава $[\text{Co}_2(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_{10}] \text{X}_5$ должны быть рационально названы декамин- μ -аминодикобальтосолями, если NH_2 -мостик обозначить через μ -амино.

Из других многоядерных солей мы остановимся еще на соединениях состава $[\text{Co}_2(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_8] \text{X}_4$; сульфат этого ряда является главной составной частью так называемого сульфата Вортмана.

Наличие в этих солях μ -аминомостиков вытекает из того, что их можно легко превратить в вышеуказанные декамин- μ -аминодикобальтосоли. Октаминнитрат переводят сначала при действии концентрированной азотной кислоты в нитратоквонитрат:



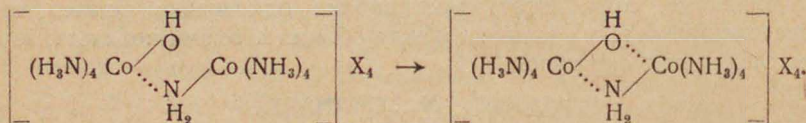
(присоединение 1 мол. HNO_3) и обрабатывают этот нитрат жидким аммиаком. При этом образуется с хорошим выходом декамин- μ -аминонитрат, $[\text{Co}_2(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_5$, строение которого нам уже известно.



Кроме NH_2 -мостика двуядерные октаминные соли должны иметь еще OH -мостик, так называемый оловый мостик. Наличие в этих солях остатка OH вытекает из их эмпирического состава, принимая во внимание то обстоятельство, что формула $[\text{Co}_2(\text{OH}_2)(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_7] \text{X}_4$ с одной молекулой воды в комплексном радикале, также вполне отвечающая данным анализа, совершенно исключается, ибо в этом случае мы имели бы дело с аквосолями, которые должны были бы обладать кислой реакцией, в то время как эти соли совершенно нейтральны.

¹⁾ A. Werner, A. 375, 1 (1910).

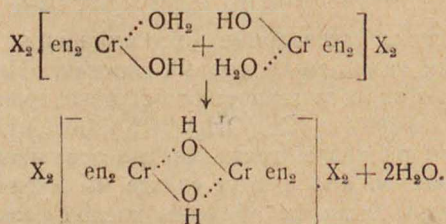
Остаток OH в октаминовых солях не может быть нормальной гидроксильной группой, связанной с одним атомом металла, так как эти соли с кислотами не образуют аквосолей, что должно было бы иметь место, если бы это были настоящие гидроксоли. Единица побочной валентности OH-группы, за счет которой при образовании аквосолей происходит присоединение одной молекулы кислоты, должна у октаминовых солей быть насыщена внутри самой молекулы. Но это возможно лишь в том случае, если OH-группа сцеплена и со вторым атомом металла и заполняет имеющееся у него свободное координационное место:



Принятое в данном случае симметричное распределение молекул аммиака между двумя атомами кобальта непосредственно вытекает из наличия двух мостиков в октаминовых солях в предположении, что оба атома кобальта обладают координационным числом 6.

До сих пор мы определяли строение многоядерных соединений с помощью реакций разложения; рассмотрим теперь вкратце способ определения строения этих соединений посредством синтеза (впервые примененный П. Пфейфером)¹⁾.

Гидроксоакводиэтилендиаминхромисоли $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{OH})(\text{OH}_2)]\text{X}_2$ могут существовать, как мы увидим ниже²⁾, в виде *cis*- и *trans*-изомеров, при чем телесного цвета *trans*-гидроксоаквосоли при нагревании вполне устойчивы, красные же *cis*-гидроксоаквосоли при нагревании отщепляют воду, при чем образуются синие соли, в которых свойства гидроксильной группы совершенно изменены. В то время как в исходных гидроксоаквосолях гидроксильная группа тотчас же реагирует с кислотами, образуя при присоединении кислоты диаквосоли $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_2]\text{X}_3$, в синих солях, по крайней мере при обыкновенной температуре, она по отношению к кислотам совершенно инертна. Таким образом свободное родство гидроксильной группы, имеющееся в красных гидроксосолях, должно быть в синих слоях насыщено, что легко объясняется следующим уравнением образования синих солей, по которому две молекулы гидроксоаквосоединения каждый раз соединяются таким образом, что гидроксильный остаток одной молекулы замещает молекулу воды другой молекулы гидроксоли;



¹⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 56, 275 (1907).

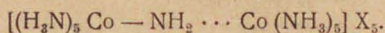
²⁾ См. главу о *cis-trans*-изомерии.

Синие соли могут быть таким образом названы тетраэтилендиаминдиол-дихромисолями.

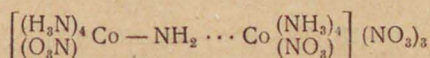
Рассмотрим теперь важнейшие многоядерные аммиакаты солей металлов.

а) Двухядерные аммиакаты солей металлов с одной связью посредством мостика

1. Декаминн-μ-амино-дикообальтисоли¹⁾:



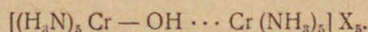
Нитрат этого ряда образуется из динитратооктамин-μ-аминодикообальт-нитрата



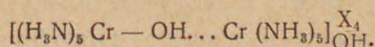
при действии жидкого аммиака.

Окраска этих солей меняется от сине-красной до бледнокрасной; в водном растворе они совершенно нейтральны.

2. Декаминн-ол-дихромисоли:

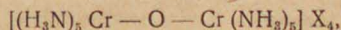


Этой формуле отвечают открытые С. М. Иёргенсеном²⁾ родохромовые соли красного цвета. При действии аммиака они могут переходить в основные соли, отличающиеся своею интенсивно синей окраской и сильно щелочной реакцией:



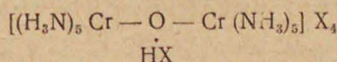
Эти основные соли переходят легко в основные эритросоли, отщепляя воду, которая образуется из олевой группы и свободной гидроксильной группы.

3. Декаминн-оксо-дихромисоли:

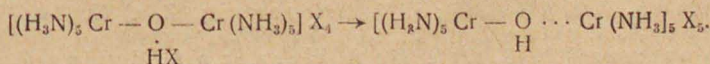


Эти соли являются основными эритрохромовыми солями²⁾, обладающими в водном растворе совершенно нейтральной реакцией. Они кристаллизуются с водой, поэтому они изомерны с основными родосолями. Кислородный атом, находящийся в середине, присоединяет кислоты, образуя соединения типа оксониевых солей.

4. Декаминн-гидроксоний-дихромисоли:



Этому строению отвечают так называемые нормальные эритрохромовые соли²⁾, обладающие в водном растворе очень сильно кислой реакцией. Они изомерны с нормальными родосолями, в которые они переходят при нагревании:

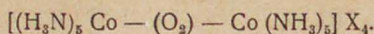


¹⁾ А. Werner, A. 375, 1 (1910).

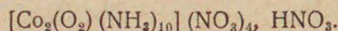
²⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. (2) 25, 321, 398 (1882).

Родо- и эритросоли являются, таким образом, валентно-изомерными.

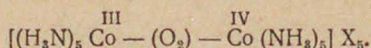
5. Декамин-пероксо-дикообальтисоли¹⁾:



Эти соединения образуются в качестве первичных продуктов окисления растворов кобальтосолей кислородом воздуха. Они обыкновенно называются оксикобальтиаками. Соли коричнево-черные и отличаются способностью к образованию кислых солей, например:



6. Декамин-пероксо-кобальти-кобальтесоли²⁾:

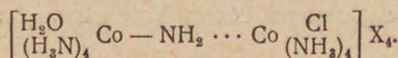


Эти интенсивно темнозеленые соли носят название ангидрооксикобальтиаков. Они образуются из оксикобальтиаков при окислении их. Кислородная молекула в них связана значительно прочнее чем у оксикобальтиаков.

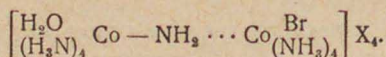
7. Октамин-μ-амино-дикообальтисоли³⁾:

Известны различные ряды октамин-μ-аминодикообальтисолей. Основные из них следующие:

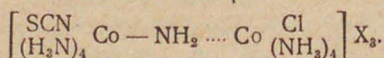
Хлоро-акво-октамин-μ-амино-дикообальтисоли:



Бromo-акво-октамин-μ-амино-дикообальтисоли:



Хлоро-изороданато-октамин-μ-амино-дикообальтисоли:

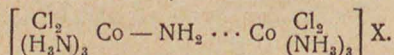


В отношении их строения все эти ряды соединений находятся в связи с μ-амино-декаминновыми солями, от которых они производятся путем замещения аммиака водой и кислотными остатками.

8. Гексамин-μ-амино-дикообальтисоли⁴⁾:

К гексамин-μ-амино-дикообальтисолям принадлежат следующие ряды соединений:

Тетрахлоро-гексамин-μ-амино-дикообальтисоли:



Этот ряд соединений характеризуется своим хлоридом, давно известным под названием меланохлорида.

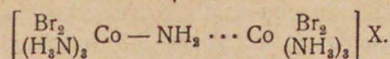
¹⁾ E. Frémy, A. 83, 241 (1852); W. Gibbs, Proc. Am. Akad. 11. 38 (1876); G. Vortmann, M. 6, 404 (1885); S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 14, 411 (1897); A. Werner и A. Mylius, Z. a. Ch. 16, 245 (1898).

²⁾ G. Vortmann, M. 6, 404 (1885); A. Werner и A. Mylius, Z. a. Ch. 16, 245 (1898).

³⁾ A. Werner, A. 375, 1 (1910).

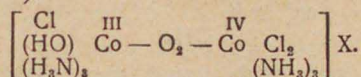
⁴⁾ A. Werner, A. 375, 96, 97 (1910).

Тетрабромо-гексаммин- μ -амино-дикообальтисоли:



Соединения этого ряда аналогичны по их свойствам меланосолям.

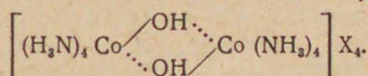
9. Трихлоро-гидроксо-гексаммин- μ -пероксо-кобальти-кобальте-соли¹⁾:



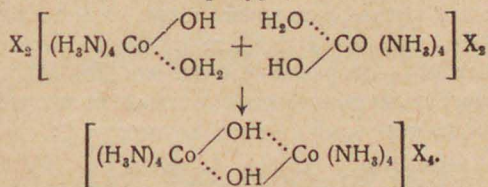
Хлорид этого ряда образуется вместе с меланохлоридом. Перекисная связь обуславливает легкое расщепление комплексного радикала.

б) Двухядерные аммиакаты солей металлов с двумя связями посредством мостика

1. Октамин-диол-дикообальтисоли²⁾:

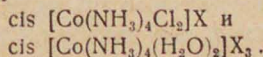


Эти соединения получены при обезвоживании гидроксоаквотетраммин-кобальтисолей при высокой температуре;



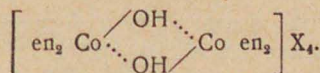
Сульфат этого ряда образуется также при окислении аммиачных растворов сульфата кобальта воздухом. Это соли красивого гранатово-красного цвета, отличающиеся от гидроксоаквосолей, с которыми некоторые гидраты их изомерны, тем, что они по отношению к лакмусу обнаруживают нейтральную реакцию.

Действие конц. HCl дает

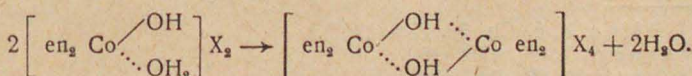


Известен также соответствующий ряд солей хрома.

2. Тетраэтилендиамин-диол-дикообальтисоли³⁾:



Соли этого ряда соединений можно получить отнимая воду от гидроксо-акводиэтилендиаминкобальтисолей:



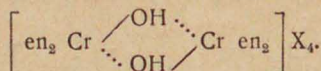
¹⁾ A. Werner, A. 375, 137 (1910).

²⁾ A. Werner, B. 40, 4434 (1907).

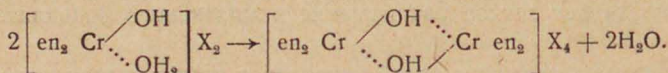
³⁾ A. Werner, A. 375, 83 (1910).

Это сине-красные соли, обладающие по отношению к лакмусу нейтральной реакцией. При действии на них концентрированной соляной кислоты они расщепляются, образуя молекулу *cis*-диаководиэтилендиаминкобальтихлорида и молекулу *cis*-дихлородиэтилендиаминкобальтихлорида.

3. Тетраэтилендиамин-диол-дихромисоли ¹⁾:

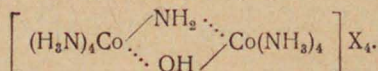


Эти окрашенные в красивый синий цвет диоловые соли образуются при нагревании *cis*-гидроксоакводиэтилендиаминхромисолей:

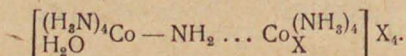


Они играют существенную роль при определении строения *cis-trans*-изомерных диэтилендиаминовых солей хрома.

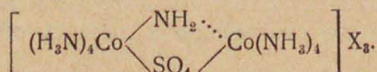
4. Октамин- μ -амино-ол-дикоальтисоли ²⁾:



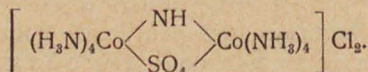
Сульфат этого ряда соединений является главной составной частью сульфата Вортмана, который получается при насыщении серной кислотой окисленных аммиачных растворов нитрата кобальта. По отношению к лакмусу эти соли показывают нейтральную реакцию. При действии концентрированных кислот, например, соляной кислоты, олевый мост распадается и образуются ацидоаквооктамин- μ -амино-дикоальтисоли ³⁾:



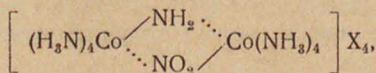
Из сульфата этого ряда можно получить далее октамин- μ -сульфато- μ -амино-дикоальтисоли ⁴⁾:



Хлорид μ -сульфаторяда отщепляет при нагревании молекулу HCl и образует хлорид октамин- μ -сульфато- μ -иминодикоальтиряда ⁵⁾:



При действии азотистой кислоты на хлороаквосоединения образуются октамин- μ -нитро- μ -аминодикоальтисоли ⁶⁾:



¹⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. **56**, 275 (1907).

²⁾ A. Werner, B. **40**, 4609 (1907).

³⁾ A. Werner, B. **40**, 4609 (1907).

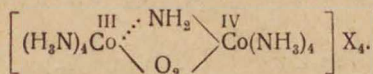
⁴⁾ A. Werner и A. Baselli, Z. a. Ch. **16**, 139 (1898).

⁵⁾ A. Werner, F. Steinitzer и F. Rücker, там же **21**, 106 (1899).

⁶⁾ A. Werner и A. Baselli, Z. a. Ch. **16**, 157 (1898).

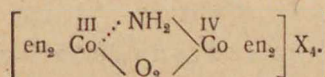
отличающиеся необычайной устойчивостью нитрогруппы. Соли эти при нагревании с соляной кислотой не отщепляют азотистой кислоты.

5. Октамин- μ -амино- μ -пероксо-кобальти-кобальтесоли¹⁾:

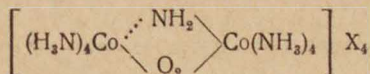


Сульфат этого ряда соединений образует вторую составную часть сульфата Вортмана. Соли отличаются интенсивно зеленым цветом. При восстановлении иодистым водородом они образуют октамин- μ -амино-ол-дико-бальтисоли. При нагревании сульфата с концентрированной серной кислотой избыточный кислород отщепляется в свободном виде и может быть таким образом определен количественно. При восстановлении сернистой кислотой пероксосоли превращаются в октамин- μ -амино- μ -сульфатоди-кобальтисоли, при обработке азотистой кислотой — в октамин- μ -амино- μ -нитро-дико-бальтисоли.

6. Тетраэтилендиамин- μ -амино- μ -пероксо-кобальти-кобальтесоли¹⁾:

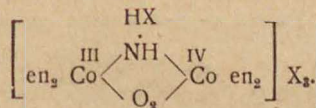


В комплексном радикале октамин- μ -амино- μ -пероксосолей



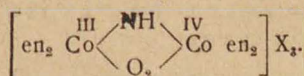
восемь молекул аммиака могут быть замещены четырьмя молекулами этилендиамина; таким образом образуются тетраэтилендиамин- μ -амино- μ -пероксосоли, представляющие большой теоретический интерес с точки зрения учения об изомерии. Тетраэтилендиамин- μ -амино-пероксосоли окрашены в интенсивный зеленый цвет, так же как соответствующие аммиачные соединения.

7. Тетраэтилендиамин- μ -аммоний- μ -пероксо-кобальти-кобальтесоли:



Эти соединения, являющиеся валентно изомерными по отношению к только что рассмотренным зеленым солям, окрашены в красный цвет. В особых условиях красные соли можно превратить в зеленые. В водном растворе они обладают кислой реакцией.

8. Тетраэтилендиамин- μ -имино- μ -пероксо-кобальти-кобальтесоли:

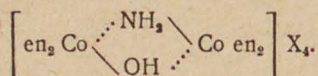


¹⁾ А. Werner, A. 375, 61, 70 (1910).

Эти соли находятся в близкой связи с предыдущими, из которых они получаются при действии аммиака.

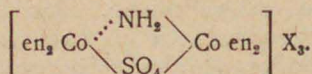
Соли окрашены в интенсивно коричневый цвет.

9. Тетраэтилендиамин- μ -амино-ол-дикообальтисоли:



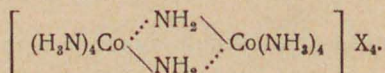
Этот ряд соединений, соли которого окрашены в светлокрасный цвет, образуется из ряда соединений, упомянутого в п. 6, посредством восстановления.

При действии серной кислоты этот ряд легко переходит в соответствующий сульфаторяд:

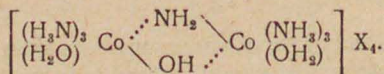


У кобальта известно еще большое число других многоядерных соединений с двумя связями посредством мостика. Для полноты мы перечислим их:

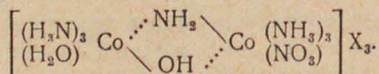
10. Октамин- μ -диамино-дикообальтисоли:



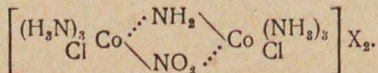
11. Диаквогексаммин- μ -амино-ол-дикообальтисоли:



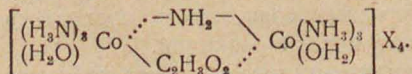
12. Нитрато-акво-гексаммин- μ -амино-ол-дикообальтисоли:



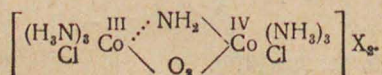
13. Дихлоро-гексаммин- μ -амино- μ -нитро-дикообальтисоли:



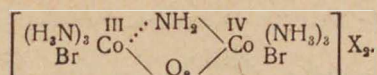
14. Диакво-гексаммин- μ -амино- μ -ацетато-дикообальтисоли:



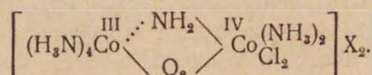
15. Симметричные дихлоро-гексаммин- μ -амино- μ -пероксо-кобальти-кобальтесоли:



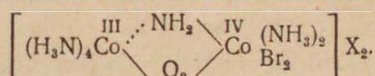
16. Симметричные дибромо-гексаммин-μ-амино-μ-пероксо-кобальти-кобальтесоли:



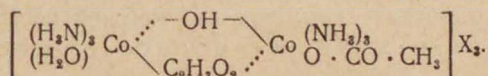
17. Несимметричные дихлоро-гексаммин-μ-амино-μ-пероксо-кобальти-кобальтесоли:



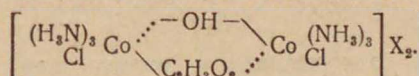
18. Несимметричные дибромо-гексаммин-μ-амино-μ-пероксо-кобальти-кобальтесоли:



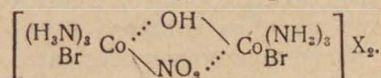
19. Ацетато-акво-гексаммин-μ-ацетато-ол-дикобальтисоли:



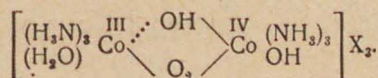
20. Дихлоро-гексаммин-μ-ацетато-ол-дикобальтисоли:



21. Дибромо-гексаммин-μ-нитро-ол-дикобальтисоли:

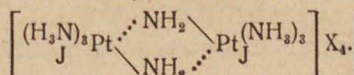


22. Гидроксо-акво-гексаммин-μ-пероксо-ол-кобальти-кобальтесоли:



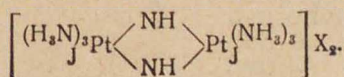
Платина также образует двуядерные аммиачные соединения с двумя связями посредством мостика. Известны:

23. Диiodo-гексаммин-μ-диамино-диплатесоли:

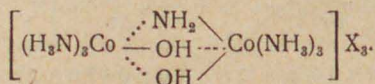


Эти соли образуются при отщеплении иодистого водорода от диiodo-тетрамминплатесолей $[\text{J}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$.

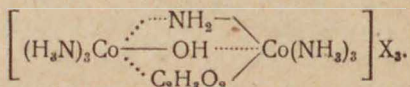
Соли эти окрашены в красивый желто-красный цвет. При действии аммиака они теряют две молекулы HX и переходят в диiodогексаммин-μ-диимино-диплатесоли:



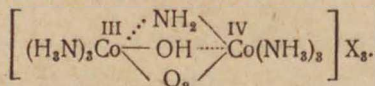
в) Двухядерные аммиакаты солей металлов с тремя связями посредством мостика

1. Гексаммин- μ -амино-диол-дикообальтисоли ¹⁾:

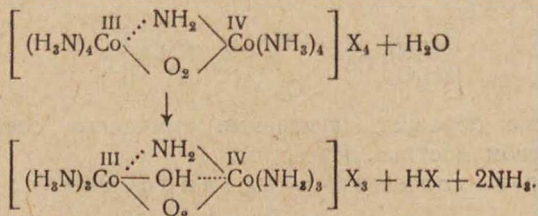
Нитрат этого ряда соединений получается при действии $AgNO_3$ на так называемый меланохлорид, являющийся продуктом окисления аммиачных растворов кобальтохлорида. Из нитрата можно получить соли с другими радикалами. Они имеют коричнево-красную окраску и по отношению к лакмусу нейтральны.

2. Гексаммин- μ -амино- μ -ацетато-ол-дикообальтисоли ²⁾:

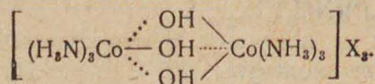
Соли этого ряда отличаются интенсивно красной окраской. Обращает на себя внимание прочная связь остатка уксусной кислоты.

3. Гексаммин- μ -амино- μ -пероксо-ол-кобальти-кобальтесоли ³⁾:

Хлористые соли, относящиеся к этому ряду соединений, находятся в неочищенном меланохлориде; при взаимодействии последнего с азотно-кислым серебром получают поэтому, наряду с нитратом μ -амино-диолового ряда, также нитраты этого ряда, из которого можно получить и остальные соли. Соли этого ряда соединений получают далее при нагревании октамин- μ -пероксо- μ -амино-кобальти-кобальтесолей в водном растворе с хлористым аммонием:



Соли имеют интенсивно зеленый цвет и нейтральны по отношению к лакмусу.

4. Гексаммин-триол-дикообальтисоли ⁴⁾:

¹⁾ A. Werner, A. 375, 91 (1910).

²⁾ A. Werner, A. 375, 100 (1910).

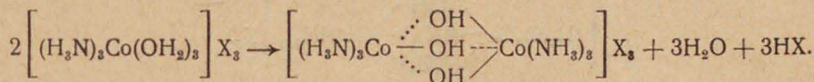
³⁾ A. Werner, A. 375, 104 (1910).

⁴⁾ A. Werner, B. 40, 4834 (1907).

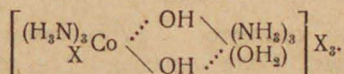
ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
271	2-я формула сверху	$\left[\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{N})_3 \\ \text{X} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{OH}_2) \end{array} \right] \text{X}_3$	$\left[\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{N})_3 \\ \text{X} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{OH}_2) \end{array} \right] \text{X}_3$
271	3-я формула сверху	$\left[\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{N})_3 \\ (\text{O}_3\text{N}) \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{OH}_2) \end{array} \right] (\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_3$	<p>Должно быть</p> $\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \\ \text{O}_3\text{N} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{OH}_2) \end{array} \right] (\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_3$

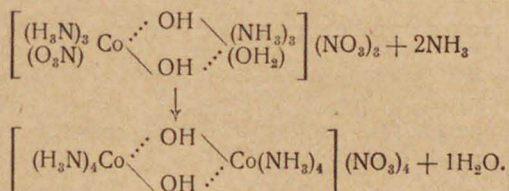
Соли этого ряда соединений образуются в различных условиях из триамминкобальтисолей. Общей схемой их образования может служить следующее уравнение:



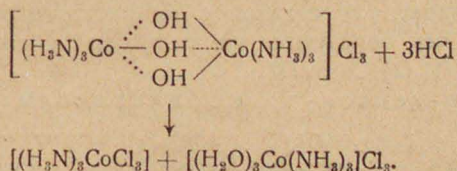
Это коричнево-красные прекрасно кристаллизующиеся соли. Они нейтральны по отношению к лакмусу. При действии кислот разрушается один из оловых мостиков, при чем образуются ацидоаквогексаммин-диол-дико-бальтисоли:



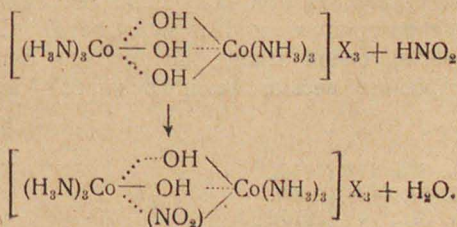
С азотной кислотой образуется нитратоакворяд, который при действии жидкого аммиака присоединяет две молекулы аммиака и переходит при этом в ряд октаминдиолдико-бальтисолей:



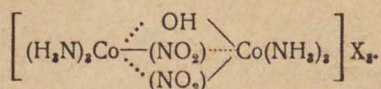
При действии концентрированной соляной кислоты гексамминтриолди-кобальтисоли расщепляются. Одним из продуктов расщепления является трихлоротриамминкобальт, при этом из первично образовавшегося триакво-триамминкобальтихлорида получают хлороаквотриамминовые соли:



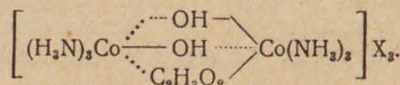
При действии азотистой кислоты из гексамминтриоловых солей образуются соли гексаммин-μ-нитро-диол-дико-бальтиряда:



В этом ряду соединений азотистая кислота связана необыкновенно прочно. Если ввести еще вторую нитрогруппу, то образуются гексаммин- μ -динитро-ол-дикообальтисоли:



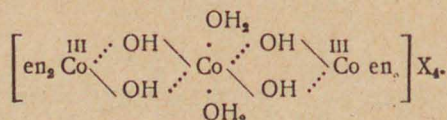
5. Гексаммин- μ -ацетато-диол-дикообальтисоли ¹⁾:



Эти интересные соли образуются из гексамминтриоловых солей при действии уксусной кислоты. Соли окрашены в красный цвет и отличаются тем, что в них радикал уксусной кислоты связан весьма прочно.

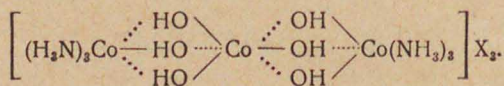
г) Трехъядерные аммиакаты солей металлов с четырьмя и шестью связями посредством мостика

1. Диакво-тетраэтилендиамин-тетрол-кобальто-дикообальтисоли ²⁾:



Сульфат этого ряда выделяется в виде бледнокрасных тонких длинных игл при окислении на воздухе раствора сульфата кобальта, содержащего этилендиамин. Соли этого ряда соединений образуются также из содержащих этилендиамин растворов других солей кобальта, при окислении кислородом воздуха. По отношению к лакмусу эти соли нейтральны. При действии концентрированной соляной и бромистоводородной кислоты они расщепляются, при чем образуются кобальтосоли и *cis*-диакводиаэтилендиаминкобальтисоли $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co en}_2]\text{X}_3$.

2. Гексаммин-гексол-трикобальтисоли ³⁾:



Эти соли отличаются своим оливково-зеленым цветом и образуются в качестве побочных продуктов при получении гексамминтриолдикообальтисолей из хлоро-диакво-триамминкобальтисульфата. Существование этих соединений теоретически очень важно, потому что они нам дают фундамент для вывода строения весьма важного класса основных солей (см. также стр. 202).

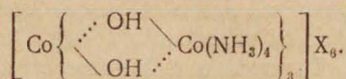
¹⁾ A. Werner, A. 375, 114 (1910).

²⁾ A. Werner, B. 40, 4426 (1907).

³⁾ A. Werner, A. 375, 140 (1910).

д) Четырехядерные аммиакаты солей металлов с шестью связями посредством мостика

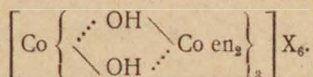
1. Додекаммин-гексол-тетракобальтисоли ¹⁾:



Соли этого ряда соединений образуются из самых разнообразных тетраамминкобальтисолей. Сульфат и дитионат этого ряда отличаются своей нерастворимостью в воде. Окраска солей меняется от коричневой до смоляно-черной. При действии концентрированной соляной кислоты они расщепляются с образованием диаквотетрамминкобальтисолей.

Следует отметить, что соли этого ряда соединений полимерны с солями гексаминтриондикобальтиряда.

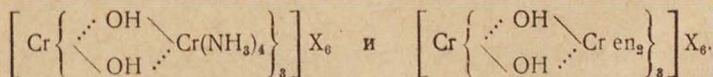
2. Гексаэтилендиамин-гексол-тетракобальтисоли ²⁾:



Наиболее легко доступной солью этого ряда является нитрат. Он довольно быстро выделяется в виде длинных черно-коричневых игол при окислении на воздухе раствора нитрата кобальта, содержащего этилендиамин. Из нитрата путем двойного обмена могут быть получены другие соли. В воде они растворяются легко с желто-коричневой окраской. По отношению к лакмусу они нейтральны. При действии концентрированной соляной и концентрированной бромистоводородной кислоты соли эти расщепляются; таким образом можно получить с хорошим выходом *cis*-диаквио-диэтилендиаминкобальтисоли: $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH}_2)_2]\text{X}_3$.

е) Многоядерные соли металлов неизвестного строения

Наряду с описанными выше многоядерными аммиакатами солей металлов установленного строения существует еще целый ряд солей, строение которых не выяснено. Сюда относятся фускокобальтиаковые соли, полученные Е. Фреми ³⁾, далее родозохромовые соли С. М. Йёргенсена ⁴⁾ и описанные П. Пфейффером ⁵⁾ этилендиаминродозохромовые соли. П. Пфейффер считает возможным приписать обоим рядам родозохромовых солей следующие формулы:



Оба ряда этих солей действительно расщепляются на тетраамминхромовые соли, но выходы этих продуктов расщепления не отвечают теории.

¹⁾ A. Werner, B. 40, 2121 (1907).

²⁾ A. Werner, B. 40, 2119 (1907).

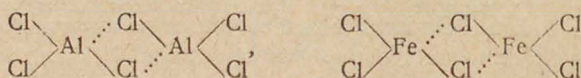
³⁾ E. Frémy, A. ch. (3) 35, 257 (1852).

⁴⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. (2) 45, 260, 274 (1892).

⁵⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 29, 128 (1902).

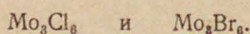
2. Многоядерные соединения галогенов

В многоядерных галогенидах атомы металлов связаны между собой атомами галогенов. Вследствие этого к таким соединениям мы должны причислить полимерные формы галогенидов металлов, о которых мы уже говорили в другом месте. Я напомним о бимолекулярном хлориде алюминия и бимолекулярном хлориде железа, строение которых может быть можно изобразить следующими формулами:

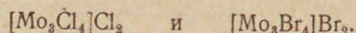


или аналогичными им.

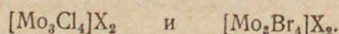
Наиболее интересными полимерными галогенидами металлов являются хлорид и бромид двухвалентного молибдена ¹⁾:



Так как из шести атомов галогенов этих соединений четыре занимают особое положение и не осаждаются азотнокислым серебром, то формулы их изобразятся следующим образом:

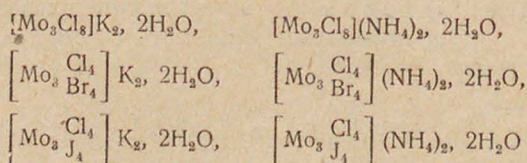


Стоящие за скобками атомы галогенов могут быть легко замещены другими кислотными остатками и гидроксилами, так что можно получить целый ряд соединений состава



Соединения Mo_3Cl_6 и Mo_3Br_6 обладают, однако, двойственным характером в том смысле, что они могут также вести себя как ангидриды комплексных галогенных кислот. Они обладают способностью присоединять две молекулы галогенида MeX , при чем эта способность распространяется также и на соединения $\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{X}_2$ и $\text{Mo}_3\text{Br}_4\text{X}_2$.

Были описаны, например, следующие двойные соли ²⁾:



Следует добавить, что Розенгейму и Кону ³⁾ не удалось получить соль, отвечающую формуле Бломстранда $[\text{Mo}_3\text{Cl}_8](\text{NH}_4)_2$. Они приготовили, однако, соль $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9](\text{HPr})_2, 3\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ С. W. Blomstrand, J. pr. (1) 71, 449 (1857); 77, 38 (1859); 82, 433 (1861).

²⁾ С. W. Blomstrand, J. pr. (1) 77, 109 (1859).

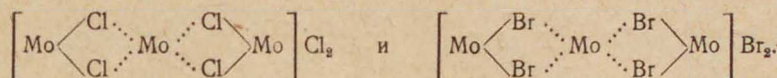
³⁾ A. Rosenheim и F. Kohn, Z. a. Ch. 66, 1 (1910).

ОПЕЧАТКИ

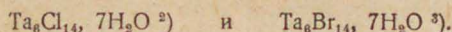
<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
275	6 снизу	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \diagdown \\ \text{Pt} \diagup \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{HN}_3 \diagup \quad \text{Cl} \end{array} \right] \text{Cl}$	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \diagdown \\ \text{Pt} \diagup \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{H}_3\text{N} \diagup \quad \text{Cl} \end{array} \right] \text{Cl}$



Мы не можем еще окончательно решить вопрос о строении полимерных дигалогенидов молибдена. Возможно, что формулы их должны быть написаны следующим образом ¹⁾:



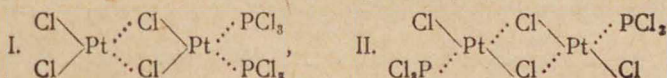
Чрезвычайно своеобразные многоядерные галогениды наблюдаются у соединений тантала; им отвечают формулы:



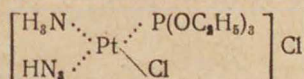
Их молекулярный вес определен в водном растворе и в растворе пропилового спирта. Из 14 атомов галогенов два способны к участию в реакции обменного разложения, остальные же нет; на холоду осаждается, следовательно, азотнокислым серебром только седьмая часть галогена. Заслуживает внимания еще то обстоятельство, что бромид является красителем и окрашивает шелк в зеленый несмывающийся цвет.

Эти своеобразные соединения несомненно заслуживают более подробного исследования.

К многоядерным соединениям с хлорными мостиками принадлежит также соединение треххлористого фосфора с хлористой платиной, эмпирическую формулу которого $\text{PtCl}_2, \text{PCl}_3$, по Розенгейму и Левенштамму ⁴⁾, нужно удвоить. Из двух возможных по координационной теории формул строения для соединения $2\text{PtCl}_2, 2\text{PCl}_3$



надо предпочесть формулу II, так как существование полученного Герти и Дэвисом ⁵⁾ хлорида



доказывает, что каждый атом платины связан с одной молекулой треххлористого фосфора.

3. Многоядерные соединения с органическими кислотными остатками

Р. Ф. Вейнланд ⁶⁾ и А. Вернер ⁷⁾ почти одновременно установили, что карбоновые кислоты образуют с хромом характерные зеленые

¹⁾ Следует считать, что у большинства солей, содержащих воду, молекулы воды частично или полностью связаны с атомами молибдена комплексных радикалов.

²⁾ С. Chabrie, C. r. 144, 806 (1907); C. 1907, II, 25; W. H. Chapin, Am. Soc. 32, 323 (1910); C. 1910, I, 1333.

³⁾ W. H. Chapin, l. c.

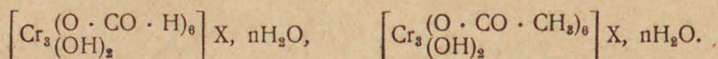
⁴⁾ A. Rosenheim и W. Löwenstamm, Z. a. Ch. 37, 394 (1903).

⁵⁾ Ch. H. Herty и R. O. E. Davis, Am. Soc. 30, 1084 (1908); C. 1908, II, 934.

⁶⁾ R. F. Weinland, B. 41, 3236 (1908); литературную сводку см. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, стр. 345 (Stuttgart; Enke, 1919).

⁷⁾ A. Werner, B. 41, 3447 (1908).

комплексные соединения, в одновалентных положительных радикалах которых обычно на три атома хрома приходится шесть кислотных остатков и две гидроксильные группы:



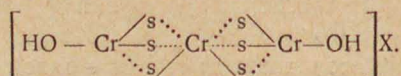
Что касается строения этих соединений, то прежде всего следует отметить, что обе гидроксильные группы принадлежат к комплексному радикалу, потому что соли обладают нейтральной, а не щелочной реакцией, как должно было бы быть, если бы гидроксильные группы были связаны ионногенно. Далее мы знаем по работам Вейнланда и его учеников, что эти OH-группы являются нормальными гидроксогруппами, а не оловыми группами, так как соли присоединяют максимум две кислотных молекулы, при чем образуются соединения следующих формул:



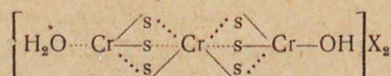
Из этих солей моноаквосоединения обладают слабо кислой, а диаквосоединения — сильно кислой реакцией. Гидроксильные группы в данном случае не могут, следовательно, служить мостиками для соединений атомов металлов друг с другом. Эта роль может принадлежать только органическим кислотным остаткам, о которых мы уже из опыта многоядерных аммиакатов солей металлов знаем, что они могут играть роль связей посредством мостика.

Мы не знаем каково в каждом отдельном случае внутреннее строение комплексного радикала, так как еще не удалось добиться постепенного разложения этих соединений.

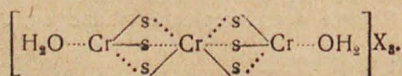
Вернер предлагает следующую формулу (s — одновалентный кислотный остаток $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} -$):



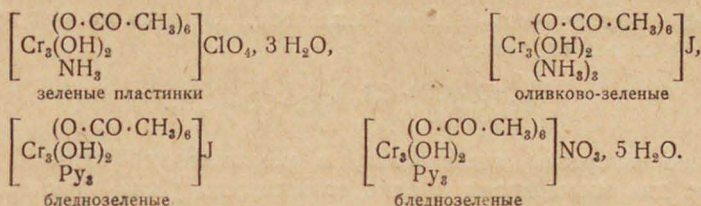
По этой схеме средний атом хрома соединен с каждым из крайних атомов тремя остатками карбоновой кислоты и притом таким образом, что каждый атом хрома связан главными валентностями с двумя остатками карбоновой кислоты. Оба внешних атома хрома имеют еще по одной гидроксильной группе, — средний координационно насыщенный атом хрома насыщает свою третью главную валентность во второй сфере, чем объясняется одновалентность комплексного радикала. Обе свободные гидроксильные группы способны к аддитивному солеобразованию и дают соли с двумя и тремя кислотными остатками:



и

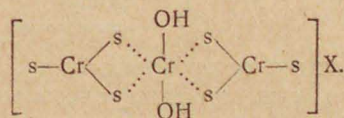


У обоих атомов хрома, стоящих на конце, имеются еще по два свободных координационных места, всего, следовательно, четыре. Побочные валентности, проявляющиеся у них, во всяком случае очень слабы, так как соли, содержащие воду, легко теряют ее. Но Вейнланду и его ученикам все же удалось внедрить молекулы аминов в комплексный радикал. Они описывают соединения моноаммина, триаммина и трипиридина, например:



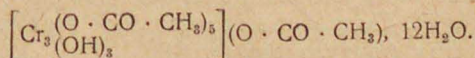
Чрезвычайно странным является полное отсутствие тетраамминовых солей, существования которых, согласно формуле Вернера, следовало бы ожидать.

По Вейнланду, комплексные соли $[\text{Cr}_3\text{S}_6(\text{OH})_2]\text{X}$ можно было бы также изобразить формулой:

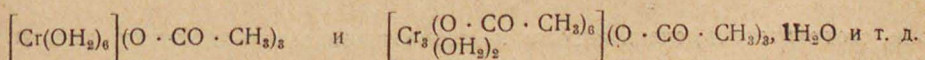


По этой формуле средний атом хрома также координационно насыщен, в то время как оба внешних атома хрома в сумме имеют шесть свободных координационных мест.

Гексаформиат- и гексаацетатохромовым солям отвечают аналогично построенные соединения с пропионовой, масляной и т. д. до нониловой кислотами, с бензойной, бромуксусной и циануксусной кислотой. Соответствующие комплексные соли, содержащие в молекуле меньше или больше трех атомов хрома, нам пока еще не известны. Соли же, содержащие в комплексном радикале меньше шести остатков уксусной кислоты, были получены, например:



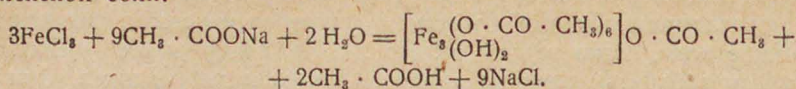
В общем, к настоящему времени, по Вейнланду, известны 17 различных хромиацетатов, к которым принадлежат, например, еще



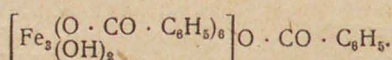
Трехвалентное железо¹⁾ также обладает способностью образовывать уксуснокислые соли, в которых на три атома металла приходится шесть остатков уксусной кислоты. Известная цветная реакция между феррисолями

¹⁾ R. F. Weinland и E. Gussmann, Z. a. Ch. **66**, 157 (1910); о соответствующих соединениях с ванадием, см. G. A. Barbieri, C. **1916**, II, 641.

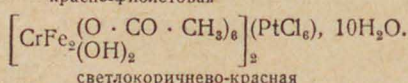
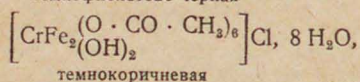
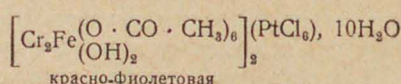
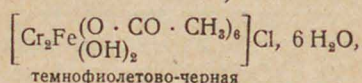
и ацетатом натрия основана именно на образовании такой темнокрасной комплексной соли:



Мясокрасный осадок, образующийся при взаимодействии растворов феррисолей с щелочными солями бензоатов, является ни чем иным, как комплексной солью строения:



Особенно интересны ацетатосоли, в комплексном радикале которых содержатся два атома хрома и один атом железа¹⁾ или один атом хрома и два атома железа²⁾:

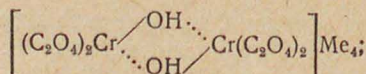


Они являются переходными от трихроми- к триферрисолям.

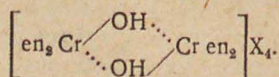
Следует еще указать на существование содержащих амины гидроксоацетатоферрисолов, в каждой молекуле которых находятся четыре атома железа; отметим также, что, по Вейнланду и Гибберу³⁾, фосфорноватистая кислота H_2POOH в смысле образования комплексных солей чрезвычайно похожа на карбоновые кислоты $\text{R} \cdot \text{COOH}$; ее комплексные соли с железом содержат в положительном радикале на три атома железа шесть кислотных остатков.

4. Тетраоксалато-диол-дихромисоли

При действии на аммонийную соль *cis*-диаквадиноксалатохромовой кислоты концентрированного аммиака через некоторое время из образовавшегося зеленого раствора выделяется обильное количество зеленой аммонийной соли, из которой можно путем двойного обмена получить другие соли этого ряда. Подробное исследование этих солей показало, что им отвечает следующая формула строения⁴⁾:



они, следовательно, очень похожи на тетраэтилендиамин-диол-дихромисоли:



¹⁾ R. F. Weinland и E. Gussman, B. 42, 3881 (1909).

²⁾ R. F. Weinland и E. Gussman, B. 42, 3893 (1909).

³⁾ R. F. Weinland и W. Hieber, Z. a. Ch. 106, 15 (1919); B. 52, 731 (1919).

⁴⁾ A. Wegner, A. 406, 261 (1914).

5. Тиотритиазиловые соли

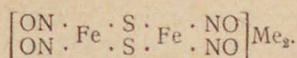
Эти чрезвычайно своеобразные соединения получены из сульфида азота N_4S_4 . Они отвечают формуле $[N_3S_4]X^I$, радикал $[N_3S_4]$ обладает, следовательно, свойствами одновалентного катиона; о его внутреннем строении еще ничего с точностью не известно.

6. Нитрозосернистые соединения железа

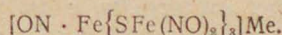
Своеобразную группу соединений, *часто уже подвергавшуюся исследованиям, представляют собою соли Руссэна²⁾. Мы различаем два ряда таких соединений³⁾, изображаемых формулами:



Красные соли обладают, по всей вероятности, строением:



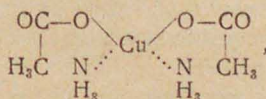
Черным солям этого ряда Белуччи и де Цезарис⁴⁾ приписывают формулу:



3. ВНУТРЕННИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ МЕТАЛЛОВ

Под внутренними комплексными солями металлов, по Г. Лею⁵⁾, понимают солеобразные соединения, атомы металлов которых соединены с каким-нибудь радикалом одновременно главной и побочной валентностью. Чтобы сделать это определение более понятным и познакомиться с характерными особенностями внутренних комплексных солей, разберем какой-нибудь конкретный пример.

Ацетат меди обладает способностью присоединять к себе две молекулы аммиака, при чем образуется



в котором остатки уксусной кислоты связаны с атомом меди главной, а молекулы аммиака связаны побочной валентностью. Так как гликоколь $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ является соединением, содержащим как остаток амина, так

¹⁾ W. Muthmann и E. Seitter, B. 30, 627 (1897).

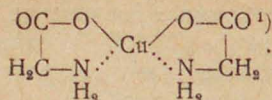
²⁾ Roussin, C. r. 46, 224 (1858); J. pr. (I) 73, 252 (1858).

³⁾ J. O. Rosenberg, C. 1911, I, 792; O. Pavel, B. 15, 2600 (1882).

⁴⁾ J. Bellucci и P. de Cesaris, G. 38 (II) 285 (1908); C. 1908, I (1922); II, 21.

⁵⁾ H. Ley, Z. El. 10, 954 (1904).

и карбоксильную группу, то можно заранее предположить, что эта аминокислота будет образовывать комплексную соль следующей формулы:



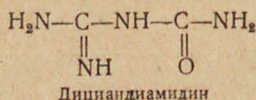
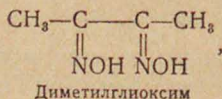
Действительно, гликоколят меди, представляющий типичную внутреннюю комплексную соль, имеет свойства, которые, согласно данным Бруни²⁾ и Лея³⁾, полностью отвечают указанной формуле строения. Прежде всего гликоколят меди обладает чрезвычайно малой электролитической диссоциацией, а следовательно и чрезвычайно малой электропроводностью, что станет совершенно понятным, если мы примем во внимание, что ионогенно связанный с карбоксилем атом меди настолько прочно связан неионогенной связью с аминогруппами, что образование ионов может иметь место лишь в очень незначительной степени.

Относительно небольшая концентрация металлических ионов в водном растворе вообще является общим признаком внутренних металлических комплексных солей. Совершенно ясно, однако, что мы можем встретиться с большими отклонениями от этого правила, в виду того, что величина сродства побочновалентной связи между атомом металла и органическим радикалом в отдельных случаях может быть весьма различной.

Небольшая концентрация ионов металла в растворах внутренних комплексных солей вполне согласуется с их аномальным аналитическим поведением, заключающимся, например, в том, что обычные реактивы, применяемые для осаждения в аналитической химии, либо вообще не выделяют осадка из водных растворов этих солей, либо осаждение происходит крайне неполно.

Так, например, медные, никелевые и кобальтовые соли α -аминокислот не осаждаются щелочами, так как концентрация ионов меди, никеля и кобальта в водных растворах этих солей настолько мала, что произведение растворимости для гидратов окисей $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ не достигается.

Весьма часто внутренние комплексные соли отличаются своей малой растворимостью, что наблюдается, например, у металлических солей гликоксимов, α -изонитрозокетонов и т. д. На этой малой растворимости основаны некоторые новые методы количественного определения металлов и отделение различных металлов друг от друга. Для осаждения никеля Л. А. Чугаевым⁴⁾ был предложен диметилглиоксим, Гроссманом⁵⁾ — дициандиамидин:



¹⁾ [Если комплексные соединения Cu обладают плоской конфигурацией, то гликоколят Cu должен существовать в двух геометрически изомерных формах, аналогично гликоляту Pt^{II} . (См. главу о новейшем развитии стереохимии). Б. Л.].

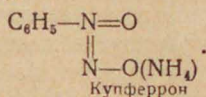
²⁾ G. Brunì и C. Fornara, C. 1904, II, 824; G. Brunì, Z. El. 11, 93 (1905).

³⁾ H. Ley, Z. El. 10, 954 (1904).

⁴⁾ L. Tschugaeff, Z. a. Ch. 46, 144 (1905); B. 41, 1678, 2226 (1908); C. 1913, 11, 1307.

⁵⁾ H. Grossmann и B. Schück, B. 39, 3356 (1906).

Кобальт уже давно определяется посредством нитрозо- β -нафтола. Для отделения меди и железа от почти всех других металлов Баудиш¹⁾ предложил аммиачную соль нитрозофенилгидроксиламина, так называемый купферрон, образующий с медью и железом трудно растворимые внутренние комплексные соли, и т. д.:

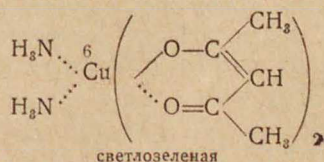
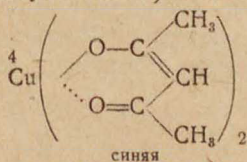


Обращает на себя внимание то обстоятельство, что внутренние комплексные соли часто обладают аномальной окраской, отличающей их от обыкновенных солей. В то время, как обыкновенные медные соли (гидраты) окрашены в чисто синий цвет, внутренние комплексные соли меди с α -аминокислотами окрашены в сине-фиолетовый цвет, аналогично окраске аммиаков меди, а медные соли оксиамидинов обладают даже коричневой — коричнево-красной окраской. Далее, обыкновенные никкельевые соли обладают зеленым цветом, окраска же комплексных солей никкеля меняется от желтой до красной (например, розово-красная окраска никкель-диметилглиоксима и оранжево-красная окраска никкель-оксалендиамидоксима) и т. д.

Причину этого явления следует искать в побочно валентной связи атомов металлов с органическими остатками. Мы, ведь, наблюдали и у обыкновенных комплексных солей заметное изменение поглощения света при насыщении побочно валентных связей. Достаточно вспомнить окраску аммиаков солей ряда хрома и кобальта, галохромные соединения солей и кислот ненасыщенных кетонов (см. стр. 160), хингидроны, молекулярные соединения нитро-соединений и т. д., чтобы стало совершенно ясным, что окраски внутренних комплексных солей металлов часто аномальны и чрезвычайно сильно зависят от природы составных частей, участвующих в образовании комплексов.

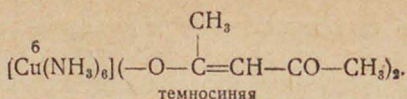
Сродство атомов металлов обычно еще не исчерпывается при образовании внутренних комплексных солей. Часто остается остаток свободного сродства, величина которого в зависимости от природы соединения может варьировать в широких пределах.

У отдельных соединений, например, у купросолей оксиамидинов, остаточное сродство так мало, что присоединить аммиак или какой-нибудь амин к атому металла вообще не удастся. Другие внутренние комплексные соли, например, ацетилацетонат меди, могут еще соединяться с аммиаком, при чем сперва происходит координационное насыщение атома металла, а потом лишь во второй фазе внедрение аммиака уничтожает внутреннюю комплексную связь²⁾:



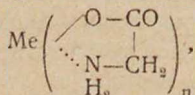
¹⁾ О. Baudisch, Chem. Z. **33**, 1298 (1909); О. Baudisch и Н. Ром, В. **49**, 203 (1916).

²⁾ Н. Ley, В. **47**, 2950 (1915)

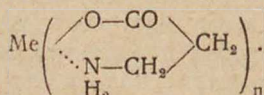


Наличие во внутренних комплексных солях металлов свободного сродства у атома металла имеет большое значение для понимания процессов дыхания. Мы увидим ниже, что красящее вещество крови — гемоглобин — есть внутренняя комплексная соль двухвалентного железа; эта соль, обладая способностью присоединять к каждой своей молекуле одну молекулу кислорода, делает возможным перенос кислорода кровью к отдельным клеткам тела, в которых происходит окислительный обмен веществ. Сравнительно большое сродство внутренней комплексной соли гемоглобина к окиси углерода делает понятным то обстоятельство, что окись углерода мешает присоединению кислорода к крови и тем самым вызывает смерть от удушья.

Все внутренние комплексные соли металлов, как видно из их формул строения, имеют гетероциклические побочно валентные кольца. Возникает вопрос, применимы ли к этим кольцевым системам те же закономерности, что и для чисто валентных и побочно валентных колец обыкновенных комплексных солей. Это действительно имеет место. Мы знаем, что у чисто валентных соединений и у обыкновенных комплексных соединений наибольшей прочностью отличаются пяти- и шестичленные кольца, аналогично этому и у внутренних комплексных солей металлов почти без исключения встречаются кольца с пятью и шестью членами, при чем, как правило, у сравнимых соединений последние менее прочны, чем первые. Образование внутренних комплексных солей сильно зависит от возможности образования пяти- и шестичленных колец. На это обстоятельство ясно указывает работа Чугаева и Сербина¹⁾, в которой были подвергнуты сравнительному изучению α -, β -, γ -, и δ -аминокислоты; эти авторы показали, что способность к образованию внутренних комплексных солей наиболее сильна у α -аминокислот (образование пятичленных колец), значительно слабее выражена у β -аминокислот (образование шестичленных колец) и совершенно отсутствует у γ - и δ -соединений, у которых должны были бы образоваться семи- и восьмичленные кольца;

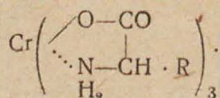


Внутренняя комплексная соль α -аминокислоты



Внутренняя комплексная соль β -аминокислоты

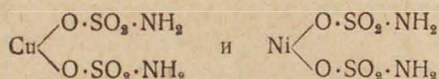
С этим хорошо согласуется тот факт, что α -аминокислоты (гликоколь, аланин, валин, лейцин, аспарагин и т. д.) обладают способностью вытеснять аммиак из хлоропентаминхромхлорида, при чем образуются соединения общей формулы:



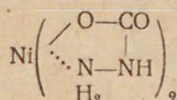
¹⁾ L. Tschugaeff и E. Serbin, С. г. 151, 1361 (1910); С. 1911, I, 638.

в то время, как β -, γ - и δ -аминокислоты (β -аланин, β - и γ -аминомасляная кислота, δ -аминовалериановая кислота) подобных соединений не образуют.

Вполне понятно также, что, по Каллегари¹⁾, медная и никелевая соли аminosульфокислоты:



обладают совершенно нормальными свойствами, в то время как никелевая соль гидразинкарбоновой кислоты:



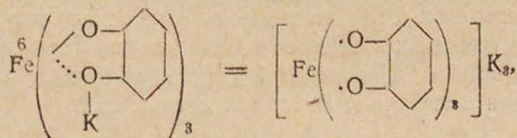
является внутренней комплексной солью, не реагирующей с обычными реактивами на никкель.

Большое значение внутренних комплексных солей металлов как для научной, так и для технической химии, с полной ясностью вытекает из того, что к ним принадлежат, по Чугаеву²⁾ и Вернеру³⁾, технические лакокраски, по Вильштеттеру⁴⁾ и Кюстеру⁵⁾, важнейшие естественные краски, оба хлорофилла и красящее вещество крови, и что они, как уже выше отмечалось, с успехом применяются в аналитической химии.

Мы рассмотрим вкратце важнейшие внутренние комплексные соли; более подробный обзор этих соединений можно найти в книге Пфейффера: „Органические молекулярные соединения“.

1. Внутренние комплексные соединения двухвалентных фенолов

Из двухвалентных фенолов, по Вейнланду⁶⁾, прекрасным комплексообразователем является пирокатехин, в то время как резорцин и гидрохинон не образуют внутренних комплексных солей. Особенно характерны соли пирокатехина с железом, которые можно выразить следующими двумя формулами:



¹⁾ A. Callegari, G. 36, II, 63 (1906); C. 1906, II, 1118.

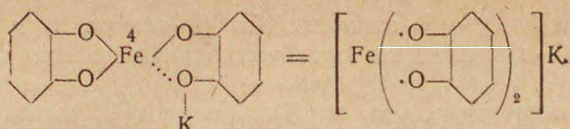
²⁾ L. Tschugaeff, J. pr. [2] 75, 135 (1907); 76, 88 (1907).

³⁾ A. Werner, B. 41, 1062 (1908).

⁴⁾ R. Willstätter и A. Stoll, B. 50, 1791 (1917).

⁵⁾ W. Küster, H. 82, 463 (1912); 88, 377 (1914).

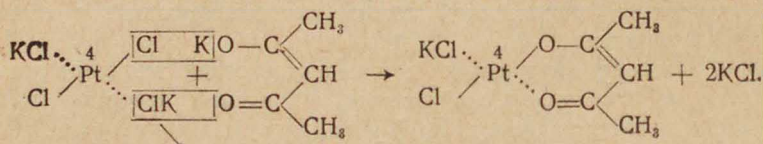
⁶⁾ R. F. Weinland и K. Binder, B. 45, 148, 1113 (1912); 46, 874 (1913); R. F. Weinland и W. Denzel, B. 47, 737 (1914).



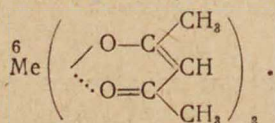
Наиболее устойчивыми являются красные соли железа с тремя молекулами пирокатехина; из водных растворов этих солей щелочи не осаждают гидрата окиси железа. Внутренние комплексные соли с пирокатехином образуют также металлы алюминий, магний, медь, никкель, кобальт и марганец.

2. Внутренние комплексные соли 1, 3-дикетонов и о-оксикетонов

Первое внутреннее комплексное соединение 1, 3-дикетона, т. е. его энольной формы, было найдено А. Вернером¹⁾ (1901); он получил его путем взаимодействия тетрахлороплатата калия с ацетилацетонатом калия:



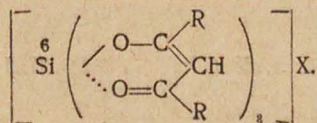
По Вернеру, к внутренним комплексным солям принадлежат и ацетилацетонаты целого ряда трехвалентных металлов, отличающиеся своей сравнительно легкой летучестью и растворимостью в органических жидкостях. Необходимо также упомянуть об ацетилацетонатах хрома, марганца, железа, кобальта и алюминия, которым отвечает общая формула:



Ацетилацетонаты редких щелочноземельных металлов также должны быть рассматриваемы как внутренние комплексные соли.

Особенно большой интерес представляют изученные Дильтеем²⁾ продукты взаимодействия 1,3-дикетонов с четыреххлористым кремнием, так называемые силиконовые соли, так как они представляют собой солеобразные соединения, у которых в центре положительного комплексного радикала находится атом кремния, обладающий координационным числом 6.

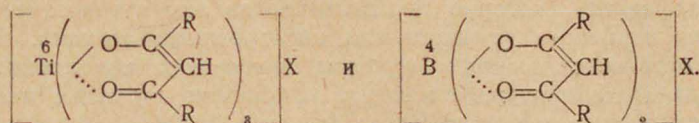
Общая формула силиконовых солей следующая.



¹⁾ А. Werner, B. 34, 2584 (1901).

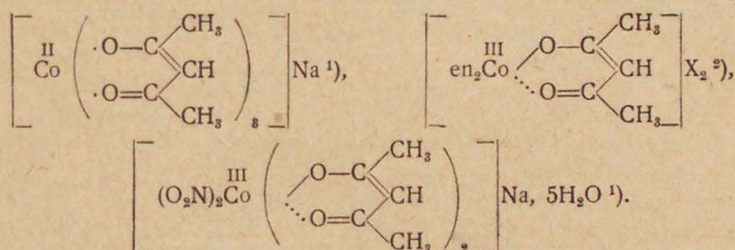
²⁾ W. Dilthey, F. Eduardoff и F. J. Schumacher, A. 344, 300 (1906).

К ним примыкают обладающие сходным строением титаниевые и борониевые соли:

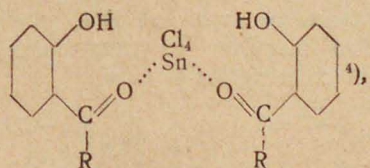


Ионогенная природа отрицательных остатков X в силиконовых, титаниевых и борониевых солях объясняется тем, что остатки дикетона координационно заполняют пространство вокруг центрального атома и, таким образом, отодвигают остаток X от центрального атома во вторую сферу (координационное число кремния и титана 6, бора 4).

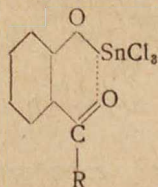
Упомянем еще о некоторых внутренних соединениях ацетилацетона с двух- и трехвалентным кобальтом:



В близком родстве с этими солями 1, 3-дикетонов находятся внутренние комплексные соли ароматических о-оксикетонов, впервые подробно исследованные П. Пфейффером³⁾. о-Оксикетоны дают с четыреххлористым оловом сперва нормальные продукты присоединения формулы:



которые затем, отщепляя молекулу HCl и молекулу кетона, переходят в продукты замещения:



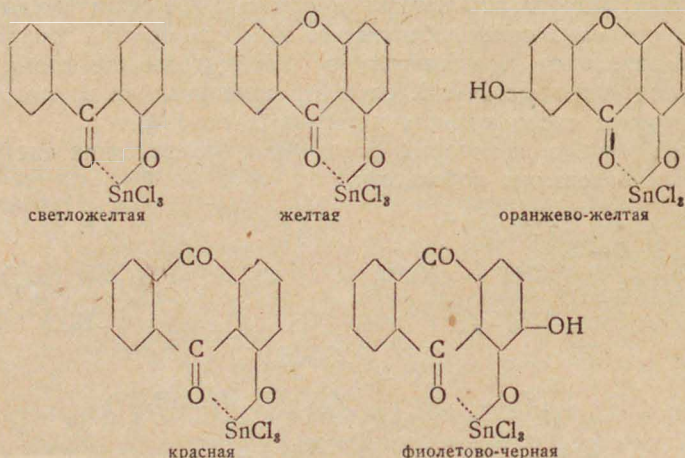
¹⁾ A. Rosenheim и A. Garfunkel, B. 44, 1870 (1911).

²⁾ A. Werner и S. Matissen, Helv. Chim. Acta 1, 78 (1917).

³⁾ P. Pfeiffer, A. 398, 137 (1913).

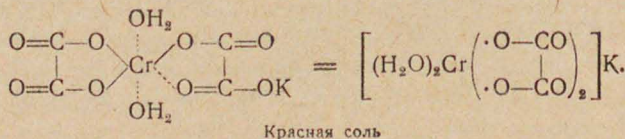
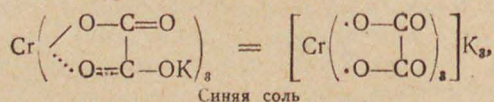
⁴⁾ О формулах строения продуктов присоединения SnCl_4 к кетонам, см. стр. 16.

Эти внутренние комплексные оловянные соли о-оксикетонов заслуживают особенного внимания потому, что они стоят в близкой связи с собственно оловянными лаками, которые производятся из них путем замены атомов хлора гидроксильными группами или кислородными атомами. Приводим здесь некоторые характерные примеры внутренних комплексных солей, обладающих более интенсивной окраской, чем их составные части, т. е. обнаруживающих явление галохромии (см. стр. 160):



3. Внутренние комплексные соли дикарбоновых кислот

Мы ограничимся лишь указанием на то, что комплексные двойные соли двухосновных органических кислот, как, например, оксалато- и малонатосоли, о которых уже говорилось на странице 124, принадлежат к внутренним комплексным солям. Это вытекает из следующих формул для синей и красной щавелевокислоты соли хрома и калия:

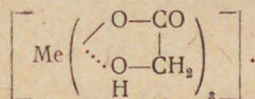


4. Внутренние комплексные соли оксикислот и аминокислот

Из оксикарбоновых кислот внутренние комплексные соли, насколько мы знаем, образуют α -оксикислоты жирного ряда и о-оксикарбоновые кислоты ароматического ряда. Тот факт, что купросоли α -оксикислот в водном растворе значительно меньше диссоциированы, чем купросоли соответ-

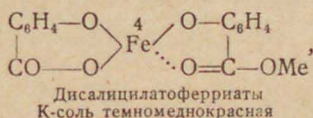
ствующих кислот, не содержащих гидроксилы¹⁾, объясняется образованием внутренних комплексных солей. Следует думать, что и в фелинговом растворе содержится соединение меди с винной кислотой, имеющее характер внутренней комплексной соли.

Для химии редкоземельных металлов имеет большое значение открытый Янчем и Грюнкраутом²⁾ факт, что гликоляты редкоземельных металлов также принадлежат к внутренним комплексным солям и обладают, следовательно, следующей формулой строения:

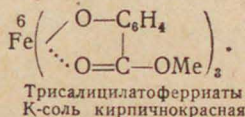


С помощью этой соли удалось разработать новые способы отделения редкоземельных металлов друг от друга.

Из внутренних комплексных солей салициловой кислоты упомянем о ди- и трисалицилатоферриатах Вейнланда и Герца³⁾:

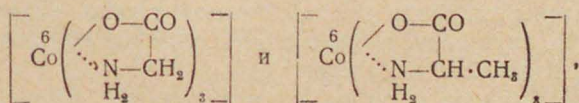


Дисалицилатоферриаты
К-соль темномедноокрасная

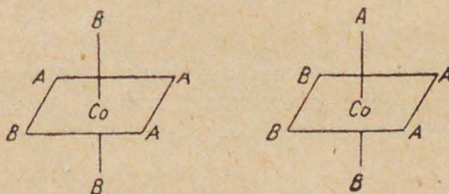


Трисалицилатоферриаты
К-соль кирпичнокрасная

Внутренние комплексные соли аминокислот были уже разобраны в теоретической части этой главы. Добавим лишь, что гликоколевые и аланиновые соединения трехвалентного кобальта:



по Лею и Винклеру⁴⁾), существуют в двух стереоизомерных формах, которые настолько устойчивы, что растворяются в концентрированной серной кислоте без изменения. Мы имеем в данном случае дело с *cis-trans*-изомерными соединениями, изображаемыми следующими пространственными формулами:



[О других случаях изомерии, встречающихся у внутренних комплексных соединений аминокислот см. дополнения, стр. 408. Б. П.].

¹⁾ O. F. Tower, *Am. Soc.* **24**, 1012 (1902); C. 1902, II, 1358; H. Ley и F. Мян-chen, *B.* **46**, 751 (1913); P. Calame, *Ph. Ch.* **27**, 415 (1898).

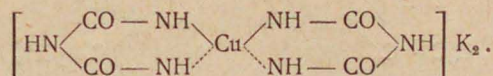
²⁾ G. Jantsch и A. Grünkraut, Z. a. Ch. **79**, 305 (1913).

³⁾ R. F. Weinland и A. Herz A. 400, 219 (1913).

⁴⁾ Н. Лей и Н. Winkler, В. 42, 3894 (1909); 45, 372 (1912).

мы, по Лею и Мюллеру¹⁾, также должны рассматривать как внутренние комплексные соли (смотри также Г. Лей и Ф. Вернер)²⁾.

Необходимо указать еще на большую способность к образованию внутренних комплексных солей у биурета, соединению которого с медью и калием мы припишем следующую формулу³⁾:

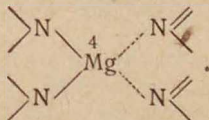


На образовании этого соединения основана известная реакция биурета с гидратом окиси меди и щелочью.

6. Хлорофилл и красящее вещество крови

Важнейшими внутренними комплексными солями являются без сомнения хлорофиллы (а и б) и красящее вещество крови.

Хлорофиллы, по Вильштеттеру⁴⁾, являются внутренними комплексными солями магния, в которых атом магния соединен с четырьмя атомами азота, при чем с двумя атомами азота он связан главной валентной связью, а с двумя другими — побочной валентной связью, что изображается символом:



По отношению к щелочам комплексные молекулы чрезвычайно устойчивы; эти красители можно нагревать со щелочами до 250°, при чем магний остается в комплексе: в противоположность этому кислотами хлорофиллы разлагаются легко (отщепление магния); даже слабая уголекислота разрушает их.

Красящая составная часть красителя крови — гемохромоген, есть внутреннее комплексное соединение двухвалентного железа; атом железа гемохромогена связан двумя главными валентностями и двумя побочными валентностями с четырьмя атомами азота, которые в свою очередь принадлежат четырем кольцам пиррола.

Мы не можем пока еще написать строго обоснованную формулу строения ни для гемохромогена, ни для обоих хлорофиллов. Несомненно, однако, что приводимая немного измененная формула гемохромогена, принадлежащая Кюстеру⁵⁾, уже довольно близка к действительности:

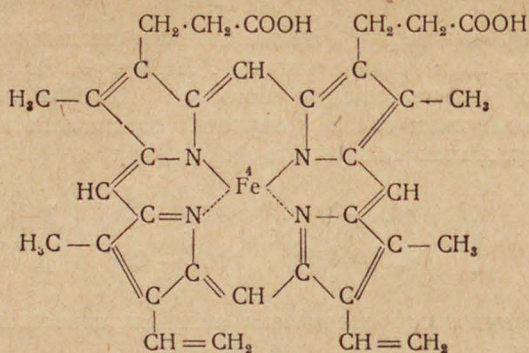
¹⁾ H. Ley и F. Müller, B. 40, 2950 (1907).

²⁾ H. Ley и F. Werner, B. 46, 4040 (1913).

³⁾ См. L. Tschugaeff, B. 40, 1975 (1907).

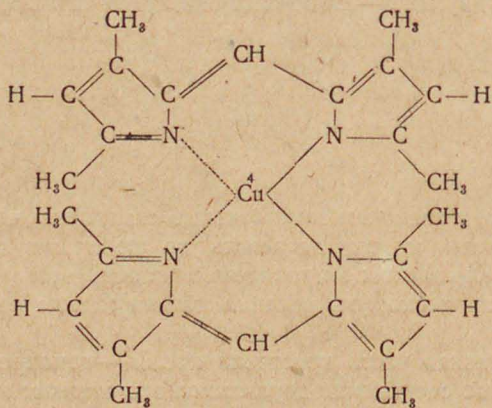
⁴⁾ R. Willstätter и A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913.

⁵⁾ W. Küster, H. 82, 463 (1912); 88, 377 (1914).



Она выведена на основании защищаемой Кюстером предпосылки, что гемокхромоген, или его продукт окисления гематин, содержит 34 углеродных атома. Если подтвердится предположение Вильштеттера о том, что в молекуле гемокхромогена имеются лишь 33 углеродных атома, то эту формулу придется соответствующим образом изменить.

Для будущего синтеза гемокхромогена и родственных ему соединений представляет интерес то обстоятельство, что Фишеру¹⁾ в самое последнее время удалось синтезировать внутреннюю комплексную соль меди следующей формулы:



Аналогично построенное медное соединение индигового синего описано К. Кунцем²⁾.

II. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С КООРДИНАЦИОННО СВЯЗАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

Мы попытаемся ниже дать представление о строении таких соединений, которые образуются при присоединении молекул во внешней сфере обыкновенных координационных соединений. Вывод для подобных соеди-

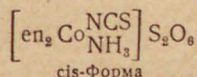
¹⁾ Н. Fischer и M. Schubert, B. 56, 1202 (1923).

²⁾ К. Kunz, B. 55, 3688 (1922).

нений определенных формул строения представляет большие затруднения. Все же уже теперь можно выбрать некоторые характерные группы соединений, которые мы и подвергнем рассмотрению. Лучше всего исследованы такие молекулярные соединения высшего порядка, у которых присоединяемые молекулы связываются определенными атомами или атомными группами первой сферы. Мы знаем также соединения, у которых присоединяющиеся части удерживаются силами, исходящими, вероятно, от всей комплексной молекулы. Наконец, существуют еще молекулярные соединения высшего порядка, которые следует рассматривать как соединения внедрения высшего порядка, при чем присоединяющиеся части внедряются между комплексным ионом и ионогенным остатком.

1. Соединения, присоединяющиеся части которых удерживаются определенными заместителями первой сферы

Рассмотрим сперва несколько хорошо изученных примеров этого рода соединений, которые помогут нам составить себе ясное представление о схеме присоединения. Если к кирпично-красному раствору соли¹⁾



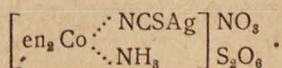
прибавить азотнокислого серебра, то цвет раствора тотчас же становится светложелтым — указание на то, что произошло присоединение находящейся в растворе соли. Из концентрированного раствора при выпаривании выделяются золотисто-желтые призмы, отвечающие составу:



По своему внешнему виду этот продукт присоединения азотнокислого серебра чрезвычайно похож на соли гексаммина. При нагревании водного раствора этой соли выпадает роданистое серебро, при прибавлении соляной кислоты раствор становится опалесцирующим, выделяет хлористое серебро и принимает опять первоначальную кирпично-красную окраску изороданато-амминовых солей. Эти свойства можно объяснить только лишь допущением, что молекула азотнокислого серебра присоединилась к остатку изороданата следующим образом:



Так как нитратный радикал азотнокислого серебра связан с серебром ионогенно, то продукт присоединения AgNO_3 можно написать следующим образом, допуская изменение характера связи²⁾:

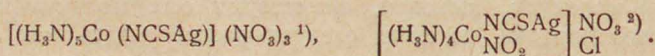


¹⁾ А. Werner, A. 386, 209 (1912).

²⁾ Эту перемену характера связи необходимо допускать лишь в том случае, если проводить принципиальную разницу между главной и побочной валентными силами.

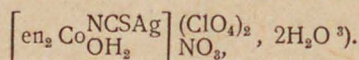
Это соединение представляет собой диаминдиэтилендиаминкобальтисоль, в которой молекула аммиака замещена молекулой роданистого серебра. Эта точка зрения объясняет желтый цвет соединения, так как координационно связанное роданистое серебро можно рассматривать как замещенную молекулу аммиака.

Кроме этого, азотнокислое серебро образует еще следующие продукты присоединения к изороданатосоединениям:

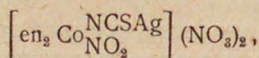


Особенно интересна первая соль, при образовании которой происходит перемена окраски из оранжевой в желтую. У хлорида этой соли серебро так прочно связано с остатком изороданата, что соляная кислота из водного раствора соли не осаждает хлористого серебра.

Способностью к присоединению азотнокислого серебра обладают также и *cis*-изороданато-акводиэтилендиаминовые соли. Краснооранжевые соли переходят при этом в оранжевые соединения, которые можно выделить в виде перхлоратнитрата:

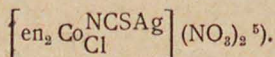


Чрезвычайно устойчивые серебряные соли образуются из стереоизомерных нитро-изороданато-диэтилендиаминовых солей, коричневый цвет которых переходит при этом в светложелтый. Азотная кислота осаждает из водных растворов продуктов присоединения стереоизомерные нитраты формулы ⁴):



которые путем реакции двойного обмена можно перевести в другие соли ряда *cis* и *trans*.

Другой солью этого ряда является продукт присоединения азотнокислого серебра к *cis*-хлоро-изороданато-диэтилендиаминкобальтинитрату:



Это соединение кристаллизуется в виде асбестовидных светлофиолетовых игл.

Весьма интересным является то обстоятельство, что к одному остатку изороданата можно присоединить и две молекулы серебряной соли.

¹) A. Werner и H. Müller, Z. a. Ch. **22**, 110 (1900).

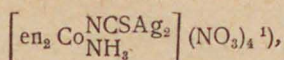
²) A. Werner и R. Klien, Z. a. Ch. **22**, 115 (1900).

³) A. Werner, A. **386**, 157 (1912).

⁴) A. Werner, A. **386**, 213 (1912).

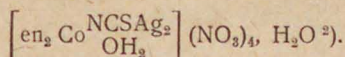
⁵) A. Werner, A. **386**, 139 (1912).

При присоединении азотнокислого серебра к коричневому транс-изороданато-амминперхлорату образуется нитрат:



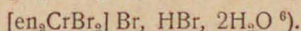
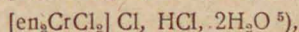
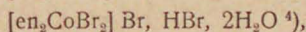
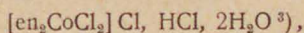
кристаллизующийся в виде желтых игл.

Раствор транс-изороданато-аквонитрата при прибавлении к нему азотнокислого серебра меняет свой цвет из фиолетового в красный, затем выпадают красные иглы, отвечающие формуле:

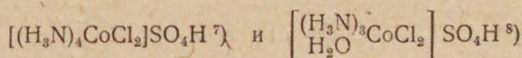


По всей вероятности, в этих солях оба атома серебра связаны с серой.

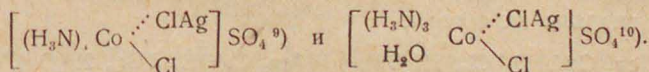
Все эти продукты присоединения серебряных солей настолько прочны, что при выводе их строения мы стоим на вполне твердой почве. Меньшие доверия заслуживают определения строения продуктов присоединения кислот и щелочных солей к комплексным солям. Можно упомянуть о следующих соединениях кислот, относящихся к транс-ряду:



Некоторое представление об их строении можно получить исходя из поведения соответствующих кислых сульфатов:



по отношению к азотнокислому серебру; при этом образуются трудно растворимые серебряные соли, существование которых может быть объяснено лишь предположением, что им отвечают следующие формулы строения:



¹⁾ A. Werner, A. 386, 213 (1912).

²⁾ A. Werner, A. 386, 163 (1912).

³⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. (2) 39, 24 (1889); A. Werner, B. 34, 1733 (1901).

⁴⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. (2) 41, 444 (1890).

⁵⁾ P. Pfeiffer и P. Koch, B. 37, 4283 (1904).

⁶⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 56, 289 (1907).

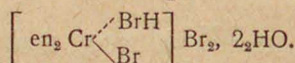
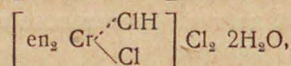
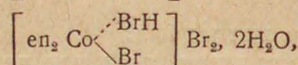
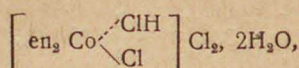
⁷⁾ A. Werner и A. Klein, Z. a. Ch. 14, 28 (1897).

⁸⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 15, 153 (1897); S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 14, 418 (1897).

⁹⁾ A. Werner и A. Klein, Z. a. Ch. 14, 31 (1897).

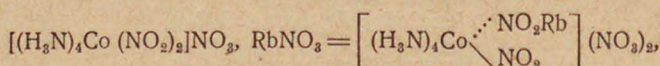
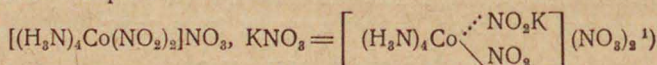
¹⁰⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 15, 155 (1897); S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 14, 420 (1897).

Эти формулы серебряных солей кислых сульфатов приводят нас к мысли, что кислым галогенидам можно приписать следующие формулы:

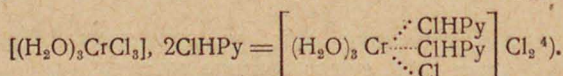
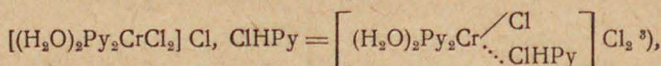
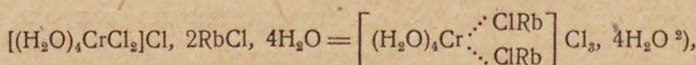


Но эти формулы еще не доказаны.

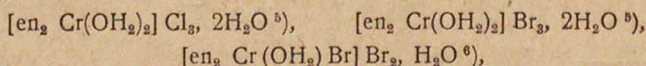
К подобной же группе соединений принадлежат, вероятно, соли, описанные в главе „Продукты внедрения галогенидов и солеобразных соединений“ (стр. 215); сюда же мы должны отнести хорошо кристаллизующиеся соединения щелочных нитратов:



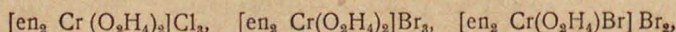
а также и соединения хлоридов щелочных металлов и хлорида пиридиния:



Кроме того, к этим „комплексным соединениям высшего порядка“ относятся также гидраты аквосолей:



в которых П. Пфейффер допускает существование двойных молекул воды, как это изображается формулами:



¹⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 17, 473 (1898).

²⁾ A. Werner и A. Gubser, B. 39, 1830 (1906).

³⁾ P. Pfeiffer и M. Tapuach, B. 39, 1893 (1906).

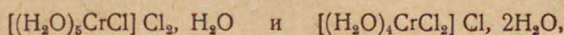
⁴⁾ P. Pfeiffer, B. 34, 2559 (1901).

⁵⁾ P. Pfeiffer, B. 40, 3828 (1907).

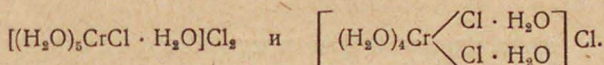
⁶⁾ P. Pfeiffer и R. Stern, B. 40, 3832 (1907).

так как они являются нормальными аквосолями, в которых каждая молекула воды связывает еще вторую молекулу воды.

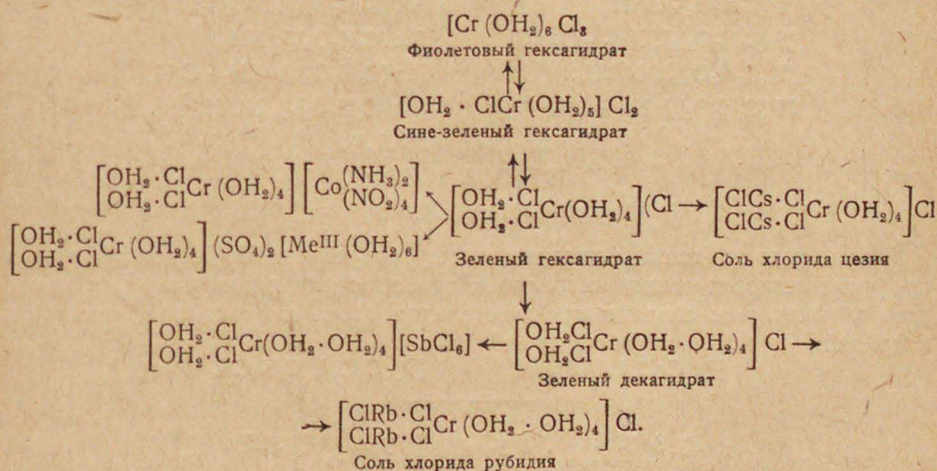
* Это же относится и к другим многочисленным „эзогидратам“, например, к изомерным с гексаквохромихлоридом $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ зеленым хлоридам:



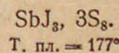
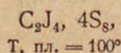
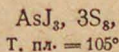
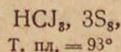
в которых, по всей вероятности, „лишние“ молекулы воды присоединены к атомам хлора внутри радикала:



Если стать на такую точку зрения, то эти гидраты окажутся в близком родстве с кислыми солями дихлорокобальтового и дихлорохромового ряда и с двойными солями дихлоротетраквохромихлорида, дихлородиаквадипиридинхромхлорида и т. д. Следующая таблица дает общую картину хлоридов хрома, содержащих воду, и их двойных солей, построенную на основании только что развитых принципов:



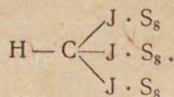
Упомянем еще о полученных Аугером¹⁾ интересных соединениях серы с некоторыми иодидами:



В виду того, что в них на каждый атом иода приходится одна молекула S_8 , следует допустить, что молекулы S_8 , каждая в отдельности, связаны с атомами иода.

¹⁾ V. Auger, С. г. 146, 477 (1908); С. 1908, I, 1250.

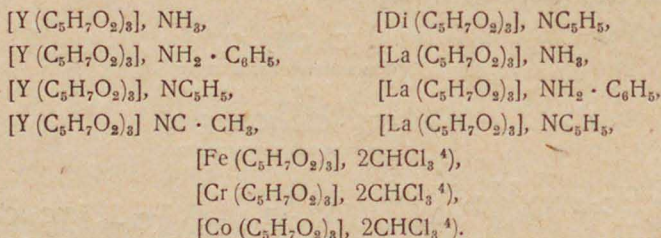
Соединение иодоформа с серой должно, следовательно, изображаться такой формулой:



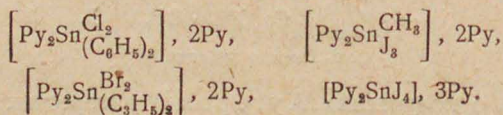
Вопрос о том, какой точки зрения нужно придерживаться в отношении соединений $[\text{RhCl}_6](\text{NH}_4)_6$, NH_4NO_3 ¹⁾ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NH}_4)_4$, $2\text{NH}_4\text{Br}$, $2\text{H}_2\text{O}$ ²⁾, могут решить лишь более подробные исследования.

2. Соединения, присоединяющиеся части которых связаны всем комплексным радикалом

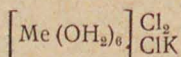
К этим соединениям, присоединяющиеся части которых связаны по всей вероятности остаточным сродством всего комплексного радикала, принадлежат прежде всего соединения координационно насыщенных ацетилацетонатов трехвалентных металлов с аммиаком, анилином, пиридином, ацетонитрилом и хлороформом³⁾:



Кроме того мы должны сюда же отнести полученные П. Пфейффером продукты присоединения нитрилов к трихлортрипиридинхрому⁵⁾ и пиридина к некоторым соединениям галогенидов олова с пиридином, алкилами и арилами⁶⁾:



Возможно, что сюда же могут быть отнесены и принадлежащие к группе карналлита многочисленные соединения общей формулы:



¹⁾ Th. Wilm, C. 1892, II, 569.

²⁾ C. Himly и R. Bunsen, Ann. d. Physik 38, 208 (1836).

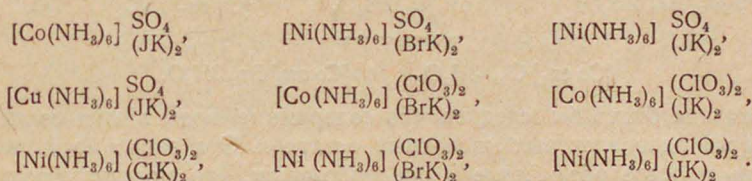
³⁾ W. Biltz, A. 331, 334 (1904); G. Jantsch и E. Mayer (E. Mayer, Dissertation, Zürich 1913).

⁴⁾ G. Urbain и A. Debieuvre, C. r. 129, 302 (1899); C. 1899, II, 525.

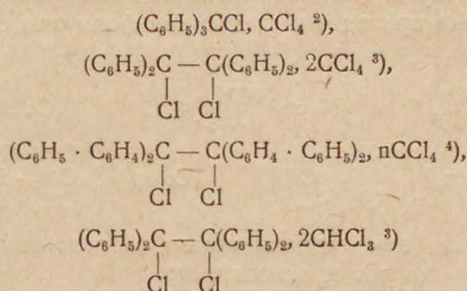
⁵⁾ P. Pfeiffer, B. 33, 2686 (1900).

⁶⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 71, 97 (1911).

и находящиеся с ними в близком родстве, полученные Пома¹⁾ продукты присоединения иодистого и бромистого калия к гексаммиакатам солей металлов:



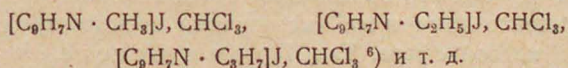
Вопрос о том, относятся ли к этой же группе также и соединения органических хлоридов с хлороформом и четыреххлористым углеродом, как, например:



по моему еще не может считаться решенным.

Можно себе представить, что в этих соединениях молекулы CCl_4 и CHCl_3 связаны не всем общим комплексом данных галогенидов, а что они связаны с каждым атомом хлора в отдельности. В этом случае они должны были бы быть отнесены к предыдущему классу соединений.

Это же относится и к многочисленным соединениям хлороформа с четвертичными аммонийными солями⁵⁾:



3. Продукты внедрения высшего порядка

Вернер⁷⁾ отметил весьма примечательный факт, что большая часть солей триэтилендиамина и трипропилендиамина двухвалентных металлов кристаллизуется с двумя молекулами воды, в то время как триэтилендиаминкобальтихлорид и триэтилендиаминкобальтибромид содержат по три молекулы воды.

¹⁾ G. Poma, G. 40, II, 519 (1910).

²⁾ J. F. Norris, C. 1916, I, 1030.

³⁾ J. F. Norris, R. Thomas и B. M. Brown, B. 43, 2950 (1910).

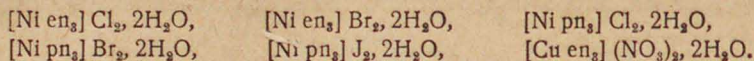
⁴⁾ W. Schlenk, A. 394, 216 (1912).

⁵⁾ Сводка в диссертации E. Jacobsen (Zürich, 1908).

⁶⁾ A. Claus и F. Collischonn, B. 19, 2504 (1886).

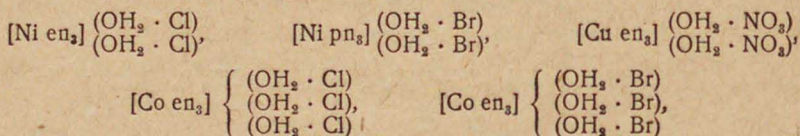
⁷⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 21, 204 (1899).

Это видно из следующего сопоставления:

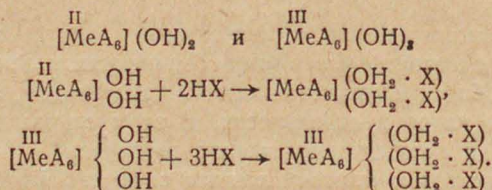


Отсюда как будто бы следует, что содержание воды в этих солях зависит от числа одновалентных кислотных остатков. Эта зависимость находит себе очень простое объяснение в предположении, что молекулы воды внедряются между положительным комплексным радикалом и отрицательным остатком и что они, следовательно, играют ту же роль, как и находящиеся в первой сфере молекулы воды обыкновенных аквосолей.

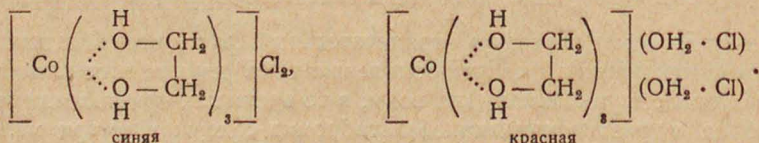
Это представление приводит к следующим формулам строения для вышеуказанных солей:



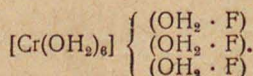
согласно которым мы эти гидраты можем рассматривать также как продукты присоединения кислот к основаниям:



В некоторых случаях это образование аквосолей во второй сфере сопровождается совершенно такими же изменениями в окраске, как и образование аквосолей в первой сфере. Так, Грюн и Бедекер¹⁾ отметили, что безводный триглицокобальтохлорид окрашен в синий цвет, а его дигидрат имеет красную окраску:



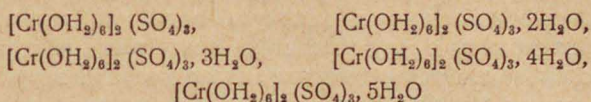
Из остальных солей этого рода можно указать еще на содержащий воду фторид хрома $\text{CrF}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ²⁾, которому мы припишем формулу:



¹⁾ A. Grün и E. Boedecker, B. 43, 1051 (1910).

²⁾ A. Werner и N. Costachescu, B. 41, 4243 (1908).

Возможно, что и исследованные Сенешалем¹⁾ гидраты сульфата хрома:



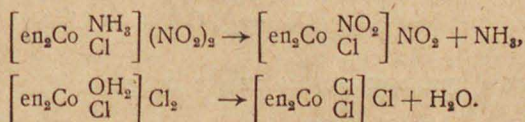
можно отнести к той же группе соединений.

К. О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ У КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Вернер, на основании своих обстоятельных структурнохимических и стереохимических исследований в области комплексных соединений, дает следующую картину механизма реакций замещения.

Центральный атом металла оказывает притягивающее действие на находящиеся во второй сфере кислотные остатки, стараясь их привлечь в первую сферу. Это притягивающее действие зависит от природы кислотных остатков и наиболее велико для тех из них, которые в первой сфере связаны особенно прочно. Направление действия притягивающей силы на находящиеся во второй сфере группы зависит от состава и строения комплексного радикала, и по определенным направлениям действие этой силы будет проявляться сильнее, чем по другим. Эти направления, избранные химическим сродством, укажут поэтому и место, которое займет у центрального атома группа, переходящая из второй сферы в первую. Но так как комплексные радикалы, в которые входят новые группы, координационно насыщены, то вступление новой группы должно сопровождаться вытеснением одной из групп, принадлежащих комплексному радикалу. Вполне вероятным является допущение, что при данных условиях вытесненной окажется группа наиболее слабо связанная, совершенно независимо от ее положения по отношению к месту присоединения вновь вступающей группы. Из этого следует, что при подобных реакциях место, которое займет в комплексном радикале вновь вступающая группа, совершенно не зависит от места вытесняемой группы, что может привести к пространственным перемещениям.

Это представление относится в особенности к так называемым *реакциям вытеснения*, т. е. к превращениям следующего рода:

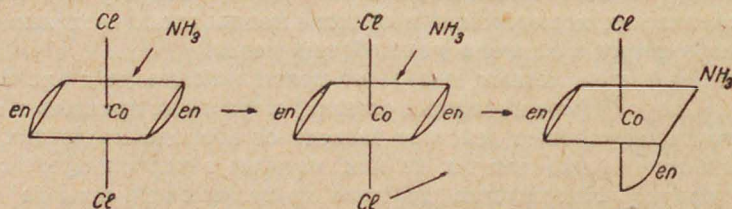


Схему эту можно, однако, без особых затруднений применить и к реакциям внедрения и замещения. Если мы примем, что притягивающая сила центрального атома может распространяться не только на связанные во второй сфере ионогенные остатки, но и на все группы, находящиеся во второй сфере, а также и на такие, которые очутились в области действия этой сферы, то может произойти процесс внедрения или замещения, соответствующий реакциям вытеснения.

¹⁾ A. S  n  chal, C. r. 156, 552 (1912); C. 1913, I, 1264.

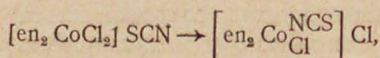
Следовательно, при действии, например, воды или аммиака на *trans*-дихлордиэтилендиаминкобальтихлорид, молекула воды или аммиака вступает в первую координационную сферу вследствие притяжения центральным атомом кобальта. Это сопровождается вытеснением атома хлора из этой сферы, при чем мы а priori не можем сказать, который из атомов хлора окажется вытесненным. Опыт показывает, что обычно вытесняется тот атом хлора, который не находится в соседстве со вступающей молекулой воды или аммиака.

Схематически процесс действия аммиака на дихлордиэтилендиаминкобальтихлорид можно выразить следующим образом:



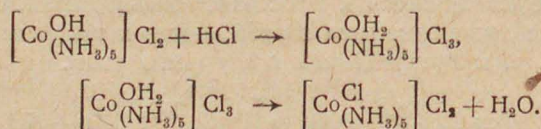
Реакции внедрения являются таким образом ни чем иным, как видоизменением реакций вытеснения.

У реакций замещения происходит совершенно аналогичный процесс. Наиболее просто обстоит дело в случае внутримолекулярных замещений, как, например:

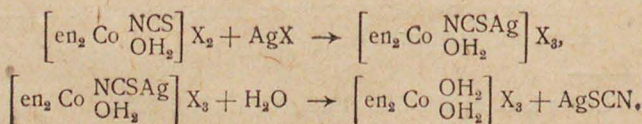
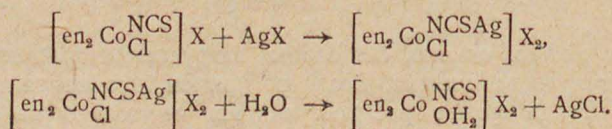


вполне аналогичных реакциям вытеснения. У других реакций замещения образуются сначала промежуточные продукты, которые подвергаются затем дальнейшим превращениям.

Нижеприведенные реакции не нуждаются в комментариях:



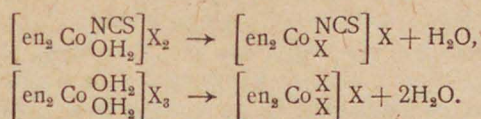
Однако и остальные примеры можно также подвести под общую схему:



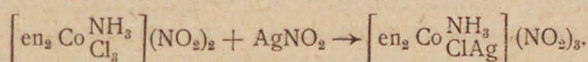
<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
303	15 сверху	AgNO_3 :	AgNO_2 :

Заказ 1509.

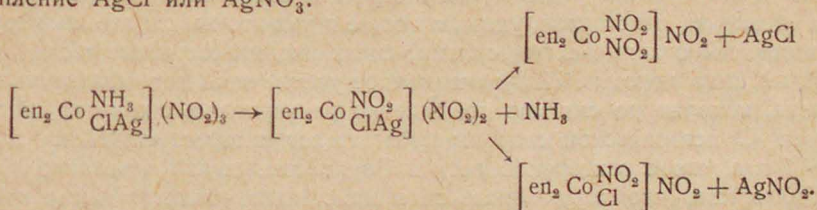
К этим реакциям обмена примыкают еще следующие реакции:



Принимаемые в этих уравнениях продукты присоединения серебряных солей могут быть выделены в твердом состоянии, что, однако, не является обязательным во всех случаях. Но все же нужно допустить, что эти продукты всегда образуются при реакциях замещения и делают возможным или, по крайней мере, облегчают химический обмен, ослабляя связь определенных групп. Так, первый процесс действия нитрита серебра на хлородиэтилендиамин-амминкобальтинитрит следует представить себе следующим образом:



Во второй стадии реакции NO_2 входит в первую сферу, при чем, смотря по условиям, из комплексного радикала выделяется либо AgCl , либо NH_3 . Примером может служить первичное выделение NH_3 , после чего происходит отщепление AgCl или AgNO_2 :



В результате всех этих соображений мы приходим к единообразному и находящемуся в хорошем согласии с опытом представлению о течении реакций вытеснения, внедрения и замещения. Необходимо подчеркнуть, что по этой теории пространственное перемещение групп при реакциях замещения представляет не аномальное, а наоборот нормальное, подтверждаемое всем ходом процесса, явление.

Вернер ¹⁾, применив эти рассуждения к реакциям замещения у органических соединений, получил правдоподобное объяснение своеобразного „вальденовского обращения“. Почти одновременно Э. Фишер ²⁾ и П. Пфейфер ³⁾, опираясь на совсем другой экспериментальный материал, также смогли объяснить это явление.

¹⁾ A. Werner, B. 44, 873 (1911), A. 386, 68 (1912).

²⁾ E. Fischer, A. 381, 123 (1911).

³⁾ P. Pfeiffer, A. 383, 124 (1911); Z. a. Ch. 87, 240 (1914).

IV. КРИСТАЛЛЫ КАК МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Благодаря кардинальным работам М. Лауэ¹⁾ в области интерференции рентгеновских лучей в кристаллах и примыкающим к ним исследованиям В. Г. Брагга²⁾, В. Л. Брагга²⁾, П. Дебая³⁾, П. Шеррера³⁾, Фр. Ринне⁴⁾ и других, мы в настоящее время хорошо осведомлены о внутренней структуре многочисленных видов кристаллов. Эти работы натолкнули П. Пфейффера⁵⁾ на мысль, что кристаллы должны рассматриваться как особенно высокомолекулярные соединения, в которых атомы, а также и атомные группы играют роль координационных центров, вокруг которых в известном порядке группируются другие атомы или молекулы.

По этой теории строение кристаллов подчиняется тем же структурнохимическим и стерическим законам, как и строение соединений высшего порядка; силы сцепления кристаллов, удерживающие в них атомы или атомные группы, тождественны с химическими силами, сцепляющими составные части в молекулах высшего порядка. Координационное учение начинает охватывать такие области, которые до сих пор совершенно не изучались с химической точки зрения. С исторической стороны представляет интерес, что Кекуле еще в 1877 г. в своей ректорской речи в Бонне совершенно отчетливо высказал ту мысль, что структурные силы кристаллов тождественны с нашими химическими валентными силами и что существует тесная связь между молекулами высшего порядка и кристаллами. Он сказал следующее: „нужно допустить, что атомы, соединенные в молекулу и, следовательно, насытившие свою валентность, притягивают не только друг друга, но и атомы соседних молекул, что имеет своим следствием взаимное притяжение молекул, вызванное притяжением отдельных атомов и зависящее от природы этих атомов. Это единственное объяснение процесса, происходящего при химических разложениях, и существования того бесконечного количества сложных веществ, которые рассматриваются, как молекулярные соединения или молекулы

¹⁾ W. Friedrich, P. Knipping и M. v. Laue, Ann. d. Physik 41, 4. Folge 971 (1913); M. v. Laue и J. St. van der Lingen, Physik. Ztschr. 15, 75 (1914); M. v. Laue и F. Tank, Verh. d. Deutschen Physik. Ges. 1914; Ann. d. Physik 41, 4. Folge, 1003 (1913); M. v. Laue, Ann. d. Physik 42, 4. Folge. 1561 (1913); M. v. Laue, „Universität Zürich“, Festgabe zur Einweihung der Neubauten 1914, Abt. VII, стр. 293.

²⁾ W. L. Bragg, Proc. Soc. Cambridge Phil. Soc. 17, 43 (1913); W. H. и W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. 1913, стр. 88, 428 и т. д.; Z. a. Ch. 90, 153, 169, 182, 185, 219, 235, 246, 270, 277 (1914) и т. д.

³⁾ P. Debye и P. Scherrer, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss., Göttingen, 4. и 8. Декабрь 1915 и т. д.; P. Scherrer и P. Stoll, Z. a. Ch. 121, 319 (1922).

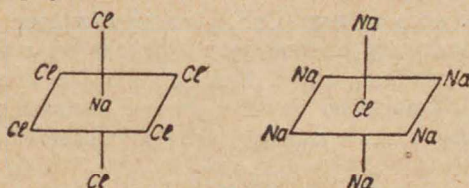
⁴⁾ См. напр. F. Rinne, „Die Kristalle als Vorbilder des feinbaulichen Wesens der Materie.“

⁵⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 92, 376 (1915); 97, 161 (1916); 105, 26 (1918); B. 48, 1791 (1915); см. также P. Niggli, Z. a. Ch. 94, 207 (1916).

высшего порядка"; далее: „так как притяжение атомов зависит от их природы, то ясно, что вызванное таким атомным притяжением молекулярное притяжение в соответствующих условиях приводит к известной ориентировке присоединяющихся друг к другу молекул и к образованию соединений с правильной молекулярной структурой, т. е. к кристаллам“.

Отправной точкой наших рассуждений мы выберем структуру кристалла поваренной соли.

Распределение атомов Na и Cl в кристалле поваренной соли мы должны, по В. Л. Браггу, представить себе таким образом, что эти атомы попеременно занимают углы куба, так что каждый атом Na пространственно симметрически окружен шестью атомами Cl, расположенными в вершинах октаэдра, а каждый атом Cl таким же образом — шестью атомами Na, как то изображается формулами:



Такое строение кристалла поваренной соли станет с химической точки зрения совершенно понятным, если мы этот кристалл, образующийся присоединением друг к другу почти бесконечного количества молекул NaCl, представим себе, как чрезвычайно высокомолекулярный двойной хлорид $(\text{NaCl})_n$, построенный по законам координационной теории. Центральное положение атома Na по отношению к шести атомам Cl в кристалле поваренной соли полностью согласуется со строением многочисленных хлористых солей, для которых характерным является наличие отрицательного радикала $[\text{MeCl}_6]$. Присутствующие в кристалле поваренной соли положительные радикалы $[\text{ClNa}_6]$ можно сравнить с радикалами $[\text{PAg}_6]$ и $[\text{AsAg}_6]$ двойных соединений $[\text{PAg}_6](\text{NO}_3)_3$ и $[\text{AsAg}_6](\text{NO}_3)_3$. Пространственно симметричное октаэдрическое расположение шести атомов Cl вокруг каждого атома Na и шести атомов Na вокруг каждого атома Cl прекрасно согласуется с тем фактом, что у всех до сих пор исследованных молекулярных соединений, центральные атомы которых обладают координационным числом шесть, мы встречаемся с октаэдрической группировкой.

Обобщая вышесказанное, мы приходим к следующему выводу: кристалл поваренной соли с химической точки зрения является высокомолекулярным двойным хлоридом $(\text{NaCl})_n$, в котором как Na, так и Cl обладают пространственным координационным числом шесть.

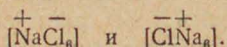
С точки зрения классического учения о валентности строение кристалла поваренной соли является совершенно непонятным, так как по этому учению атом натрия не может связать более одного атома хлора.

Для простоты мы говорили пока об *атомах* натрия и *атомах* хлора. Это упрощение мы теперь оставим. Мы знаем в настоящее время, главным образом благодаря работе Дебая и Шеррера¹⁾, относительно интенсив-

¹⁾ P. Debye и Scherrer, Physik. Ztschr. 19, 474 (1918).

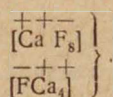
ности интерференционных пятен в рентгенограмме кристалла фторида лития, что кристаллы солей построены не из атомов или атомных групп, а из ионов, так что силы сцепления кристаллов солей, в соответствии со взглядами Косселя на природу валентных сил у гетерополярных соединений (см. стр. 75), обладают электростатическим характером.

Согласно этому, решетка кристалла поваренной соли построена не из атомов натрия и атомов хлора, а из ионов натрия и ионов хлора, которые образуют входящие друг в друга комплексные радикалы.



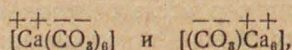
Строение кристаллов других галогенидов щелочных металлов вполне аналогично строению кристалла поваренной соли. Исключение составляют лишь соли цезия ¹⁾.

Кристалл плавикового шпата $(\text{CaF}_2)_n$ также обладает ионной решеткой, и те элементы, из которых он построен, расположены в нем так же, как мы это наблюдаем в двойных солях. В этом минерале каждый ион кальция окружен в углах куба восемью ионами фтора, каждый ион фтора в углах тетраэдра — четырьмя ионами кальция, что изображается символами:



Чрезвычайно важным является то обстоятельство, что в кристаллах соли координационные центры могут быть замещены также многоатомными ионами, ионами радикалов. Один из лучше всего исследованных примеров этого рода — это известковый шпат. Проще всего строение известкового шпата свести к модели поваренной соли. Надо себе прежде всего представить элементарный кубик поваренной соли (углы которого поочередно замещены ионами Na и Cl), сжатым в направлении одной диагонали в пространстве таким образом, что он превращается в ромбоэдр известкового шпата, и затем ионы натрия заместить ионами кальция, а ионы хлора ионами (CO_3) .

Следовательно, в известковом шпате мы имеем два комплексных радикала, вложенных друг в друга:



так что в этом кристалле как кальций, так и комплекс атомов CO_3 обладают координационным числом шесть и разница лишь в том, что в данном случае октаэдры комплексных радикалов не так симметричны, как у кристалла поваренной соли.

С подобными же ионами радикалов встречаемся мы также в доломите, нитрате натрия, ангидрите и т. д. Сюда же относится и кристалл пирита; в нем атомы железа в углах октаэдра окружены шестью группами S_2 , а S_2 -группы в углах октаэдра окружены шестью атомами Fe, при чем нужно

¹⁾ В кристаллах хлорида цезия мы имеем комплексные радикалы $[\text{CsCl}_8]^+$ и $[\text{ClCs}_8]^-$.

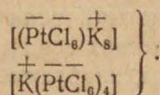
ОПЕЧАТКИ

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
306	11 и 10 снизу	два комплексных радикала	две системы комплексных радикалов

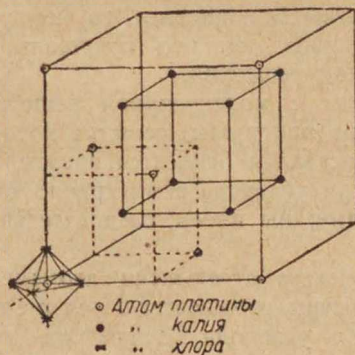
допустить, что атомы Fe заряжены двумя положительными, а группы S_2 двумя отрицательными зарядами.

Для координационного учения особенно большой интерес представляет установленная Шеррером и Штолем¹⁾ кристаллическая структура хлороплатината калия, $[PtCl_6]K_2$, и гексамминхлорида никкеля, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, так как она полностью подтверждает координационные формулы Вернера для этих комплексных солей.

По Шерреру и Штолю¹⁾, строение кристалла хлороплатината калия вполне аналогично строению полевого шпата, если углы куба и середины плоскости элементарного куба заняты ионами $PtCl_6$, а центры восьми октантов заняты ионами калия или же, что то же самое, если ионы $PtCl_6$ в углах куба окружены восемью ионами калия, а ионы калия в углах тетраэдра четырьмя ионами $PtCl_6$:



Следует добавить, что Шеррер и Штоль выяснили также и внутреннюю структуру ионов $PtCl_6$; в них, в полном согласии с координационным учением, ионы платины симметрично окружены в пространстве шестью ионами хлора, находящимися в углах октаэдра:



Строение кристалла хлороплатината калия является, следовательно, комбинацией трех типов строения: тетраэдрического, октаэдрического и кубического. Ион платины окружен в углах октаэдра шестью ионами хлора; образованный таким образом ионный комплекс $[PtCl_6]$, играющий роль самостоятельного координационного центра, окружен в углах куба восемью ионами калия, в то время как ионы калия группируют вокруг себя в углах тетраэдра ионы $PtCl_6$.

Строение кристалла гексамминхлорида никкеля вполне аналогично строению кристалла хлороплатината калия; в согласии с координационной теорией в нем шесть молекул NH_3 окружают в углах октаэдра ион никкеля.

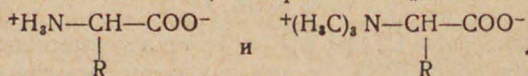
Как видно из этих примеров, строение кристаллов солеобразных веществ (веществ с гетерополярным характером) известно нам достаточно хорошо, наши же практические и теоретические сведения о строении кристаллов

¹⁾ P. Scherrer и P. Stoll, Z. a. Ch. 121, 319 (1922).

соединений не солеобразного характера оставляют желать много лучшего. Предполагают, что эти кристаллы обладают молекулярной решеткой, и принимают, что решетка эта построена из отдельных молекул данного химического соединения ¹⁾.

К кристаллам с молекулярно-решетчатым строением мы должны причислить кристаллы большинства органических соединений, у которых силы действующие в кристаллической решетке, вероятно тождественны со слабыми химическими силами сродства, проявляющимися между отдельными молекулами чисто органических молекулярных соединений. Этим объясняются относительно низкие температуры плавления и легкая растворимость большинства органических соединений. В. Бильц ²⁾ показал, что молекулярная решетка встречается и у неорганических соединений; по Бильцу кристаллы легкоплавких и летучих галогенидов металлов и металлоидов обладают молекулярной, а не ионной решеткой.

Особое место среди органических соединений занимают по П. Пфейферу ³⁾ аминокислоты и бетаины, изображаемые „дипольными формулами“:



Поскольку решетка кристаллов этих соединений построена из молекул аминокислот и бетаинов, она должна быть названа молекулярной. Так как, однако, эти молекулы являются диполями, то между ними действуют сильные электростатические силы, так что кристаллы обладают характером кристаллов солей с ионной решеткой.

Если мы в кристаллах с молекулярной решеткой молекулы заменим атомами, то мы получим кристаллы, решетка которых обладает атомной структурой. К таким кристаллам относятся прежде всего алмаз и графит.

В алмазе каждый атом углерода симметрично окружен четырьмя другими углеродными атомами; мы имеем, следовательно, дело с тетраэдрической конфигурацией.

Силы, действующие между отдельными атомами углерода в кристаллической решетке, мы должны отождествлять с гомеополярными валентными силами четырехвалентного углерода. В графите мы имеем расположенные параллельно друг над другом пластинки, состоящие из примыкающих друг к другу шестичленных колец углерода, т. е. из ортоконденсированных колец бензола.

Совершенно особое место среди кристаллов, решетка которых обладает атомным строением, занимают металлы; в них так же, как и в алмазе и графите, решетка построена из атомов, а не из атомных групп; но свойства металлов показывают, что эти атомы металлов в действительности являются ионами металлов, между которыми находятся более или менее свободно двигающиеся отрицательные электроны ⁴⁾.

¹⁾ См., напр., P. Pfeiffer, B. 49, 2431 (1916); R. Willstätter, Z. angew. Ch. 32, 331 (1919); в особенности A. Reis, „Die chemische Deutung der Kristallstruktur“, Z. El. 1920, стр. 412.

²⁾ W. Biltz, Ph. Ch. 100, 57 (1922).

³⁾ P. Pfeiffer, B. 55, 1762 (1922); P. Pfeiffer и G. Haefelin, B. 55, 1769 (1922).

⁴⁾ F. Haber, Sitzungsberichte d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1919, стр. 1001.

В. ЯВЛЕНИЯ ИЗОМЕРИИ У НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ¹⁾

Твердо установленные явления изомерии являются лучшим средством для глубокого изучения строения химических соединений. Поэтому для изучения о строении неорганических соединений имеет чрезвычайно большое значение то обстоятельство, что многочисленные представители этого класса веществ встречаются в виде изомерных форм, обладающих характерными отличительными признаками и часто настолько устойчивых, что их строение может быть определено с такой же уверенностью, к какой мы привыкли в органической химии.

В неорганической химии уже в настоящее время мы встречаемся с чрезвычайно большим разнообразием видов изомерии, превосходящих даже своим числом известные нам виды изомерии органических соединений. Мы знаем структурноизомерные, стереоизомерные, валентноизомерные неорганические соединения в разнообразных вариациях. Если мы прибавим к изомерным соединениям еще и полимерные, обычно находящиеся в близком родстве с ними, то мы получим следующие виды изомерии неорганических соединений:

- А. Координационные изомерия и полимерия.
- Б. Гидратные изомерия и полимерия.
- В. Ионизационная метамерия.
- Г. Солевая изомерия.
- Д. Структурная изомерия и полимерия другого рода.
- Е. Cis-trans-изомерия (геометрическая изомерия).
- Ж. Зеркальная изомерия.
- З. Валентная изомерия.
- И. Неразъясненные случаи изомерии.

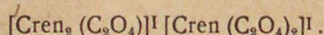
А. КООРДИНАЦИОННЫЕ ИЗОМЕРИЯ И ПОЛИМЕРИЯ ²⁾

Под координационно-изомерными соединениями мы понимаем изомерные соединения, встречающиеся у многоядерных солей и отличающиеся лишь различным распределением между отдельными центрами атомов или атомных групп, координированных у центральных атомов. Следовательно, координационные изомеры можно получить один из другого путем взаимного обмена группами, соединенными с отдельными центральными атомами. Так, соединение $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ переходит при замене всех шести молекул аммиака шестью остатками циана в изомерное соединение $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$.

¹⁾ Сводку явлений изомерии у соединений хрома см. P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 58, 317 (1908).

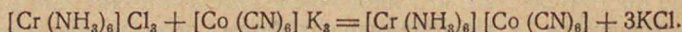
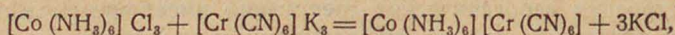
²⁾ См. также P. Pfeiffer, A. 346, 28 (1906).

далее из триэтилендиаминхром-триоксалатохромата, $[\text{Cr en}_3]^{III} [\text{Cr} (\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{III}$; при замене одной молекулы этилендиамина остатком C_2O_4 получается изомерное соединение.

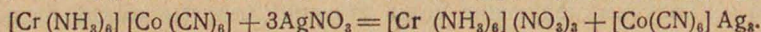
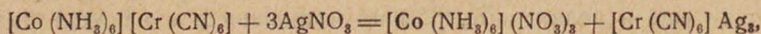


Строение координационно-изомерных соединений доказывается весьма легко. Синтез и разложение всегда приводят в данном случае к совпадающим результатам. В качестве примера выберем определение строения обоих комплексных цианидов эмпирической формулы $\text{CoCr} (\text{CN})_6, 6\text{NH}_3$.

Синтез. (Двойные цианиды выпадают в виде труднорастворимых кристаллических осадков).

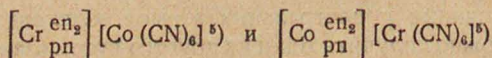
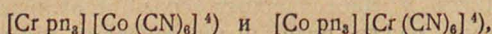
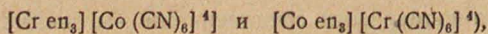
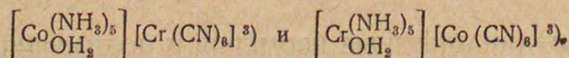
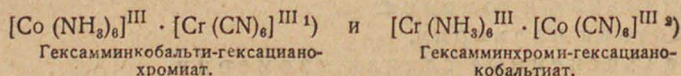


Разложение. Несмотря на то, что оба двойных цианида с внешней стороны мало отличаются друг от друга (оба окрашены в желтый цвет), взаимодействие их с водным раствором азотнокислого серебра протекает совершенно различно. Гексамминкобальти-гексацианохромат дает наряду с нерастворимым комплексным хромцианидом серебра гексамминкобальтинитрат, в то время, как гексамминхромгексацианокобальтиат переходит к кобальтицианид серебра и гексамминхроминитрат.



I Изомерные соединения

Из простейших случаев изомерии остановимся прежде всего на полученных главным образом Иёргенсеном и Пфейффером двойных цианидах:



¹⁾ E. D. Braun, A. 125, 183 (1863).

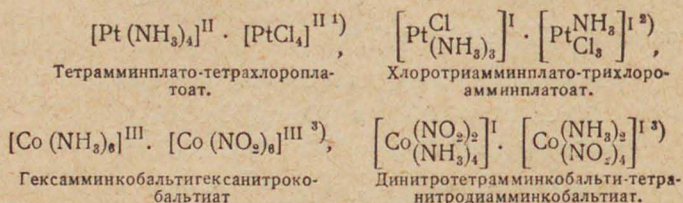
²⁾ S. M. Jörgensen, J. pr. [2] 30, 31 (1884); P. Pfeiffer, A. 346, 42 (1906).

³⁾ O. T. Christensen, J. pr. [2] 23, 51 (1881); S. M. Jörgensen, J. pr. [2] 29, 414 (1884).

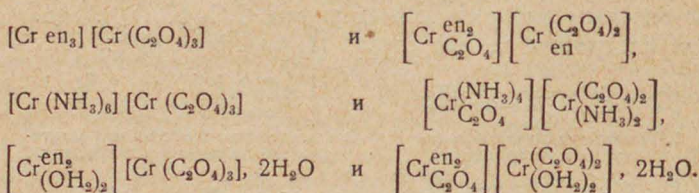
⁴⁾ P. Pfeiffer, A. 346, 28 (1906).

⁵⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 58, 314 (1908).

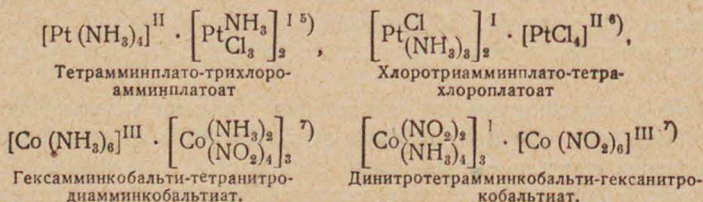
Для появления координационной изомерии не является необходимым, чтобы центральные атомы положительных и отрицательных комплексных радикалов были бы различны между собой, они могут быть и одинаковы. Мы знаем большое число подобного рода примеров:



II. Пфейффером ⁴⁾ и его сотрудниками описаны следующие случаи:



К тем же группам принадлежат и следующие изомеры, являющиеся менее простыми в том отношении, что обмен координированными составными частями происходит не между одним положительным и одним отрицательным комплексным радикалом, а распространяется на большее число комплексных радикалов:



Со своеобразным примером координационной изомерии сталкиваемся мы в том случае, если центральные атомы положительного и отрицательного комплексного радикала одинаковы, но обладают различной валентностью. При одностороннем переходе групп, повышающих валентность центрального атома, могут образоваться изомерные формы, как показывают следующие примеры:

¹⁾ G. Magnus, Ann. d. Physik 14, 242 (1828); Claus, A. 107, 138 (1858).

²⁾ A. Cossa, B. 23, 2503 (1890).

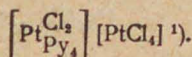
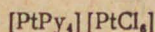
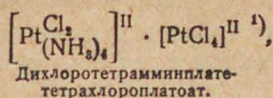
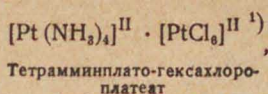
³⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 5, 177, 180 (1894).

⁴⁾ P. Pfeiffer, A. 342, 283 (1905); 346, 28 (1906); Z. a. Ch. 58, 239 (1908).

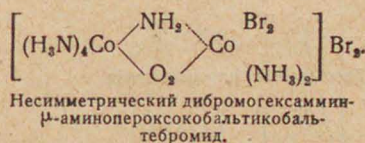
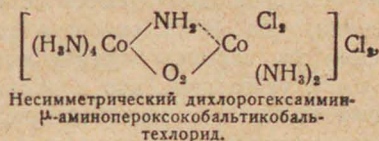
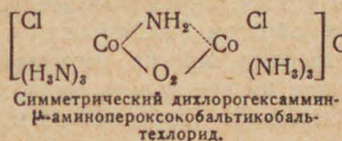
⁵⁾ A. Cossa, B. 23, 2503 (1890).

⁶⁾ M. Peyrone, A. 51, 1, (1844); 55, 205 (1845); 61, 178 (1847); P. T. Cleve, K. Sv. Vet. Akad. Handl. 10, Nr. 93.

⁷⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 5, 178, 179 (1894).

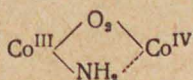


Координационная изомерия по своему существу, однако, не ограничивается многоядерными соединениями с несколькими комплексными ионами; она может проявляться также и у таких соединений, у которых несколько ядер принадлежат одному и тому же комплексному иону. Вернер ²⁾ говорит в этом случае о координационной изомерии положения. Характерными примерами подобного рода являются:



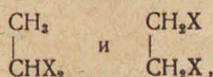
Изомерные соли окрашены в интенсивно зеленый цвет и по внешнему виду отличаются мало. В химическом же отношении они весьма различны.

Из формул видно, что изомерные ряды соединений, содержащие одинаковое молекулярное ядро:



отличаются различным распределением шести молекул аммиака и находящихся в прямой связи атомов галогенов между обоими атомами кобальта. В одном ряду соединений шесть молекул аммиака и оба атома галогена распределены симметрично между обоими атомами кобальта (3:3 и 1:1), в то время как во втором ряду распределение несимметрично (4:2 и 0:2).

Эти изомерные соли можно сравнить, следовательно, со следующими изомерными соединениями углерода:

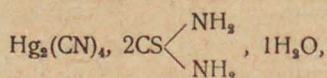


т. е. со встречающимися часто в органической химии изомерами замещения и изомерами положения.

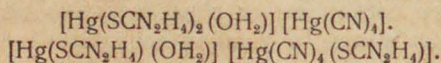
¹⁾ A. Cossa, G. 17, 1 (1887); B. 20, реф. 462 (1887); Z. a. Ch. 2, 186 (1892).

²⁾ A. Werner, A. 375, 7 (1910).

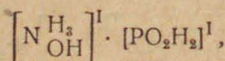
Со случаем координационной изомерии мы встречаемся и у двух, полученных Кольтшюттером, соединений ¹⁾,



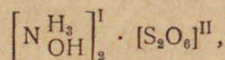
которым, по всей вероятности, должны быть приписаны следующие формулы:



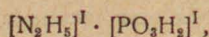
Приведенные до сих пор примеры координационной изомерии взяты из области типичных молекулярных соединений. Однако, аналогичные явления изомерии наблюдаются не только у этих, но и у более простых соединений, что было отмечено главным образом Р. Сабанеевым ²⁾, считавшим эти изомеры структурными изомерами, против чего возражал А. Ганч ³⁾, указавший, что в данном случае мы имеем дело лишь с более простыми случаями координационной изомерии. Р. Сабанеевым были получены следующие изомерные соединения:



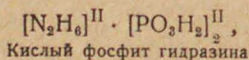
Гипофосфит гидросиламина



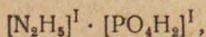
Дитионат гидросиламина



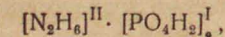
Фосфит гидразина



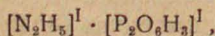
Кислый фосфит гидразина



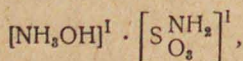
Фосфат гидразина



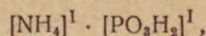
Кислый фосфат гидразина



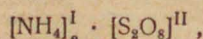
Гипофосфат гидразина



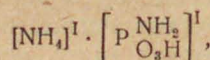
Аминосурьфоновокислый гидросиламин



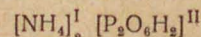
Кислый фосфит аммония



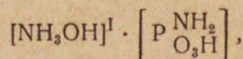
Персульфат аммония



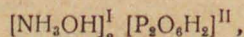
Кислый аминфосфорнокислый аммоний



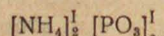
Гипофосфат аммония



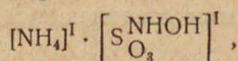
Аминфосфорнокислый гидросиламин



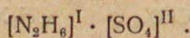
Гипофосфат гидросиламина



Метафосфат аммония



Оксиаминфосфорновокислый аммоний



Сульфат гидразина

¹⁾ V. Kohlschütter, B. 36, 1156 (1903).

²⁾ R. Sabanejeff, Z. a. Ch. 17, 480 (1898); Ж. 30, 403, 415 (1899); 31, 375 (1899).

³⁾ A. Hantzsch, Z. a. Ch. 19, 106 (1899).



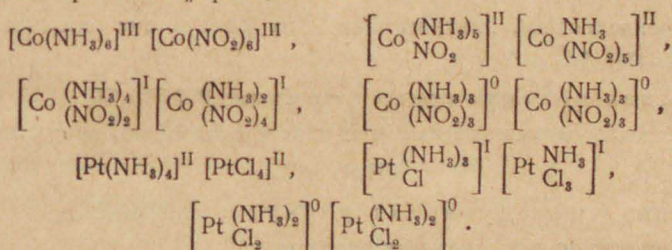
ОПЕЧАТКИ

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
314	12 снизу	$[\text{N}_2\text{H}_6]^{II} \cdot [\text{PO}_3\text{H}_2]_2^{II},$	$[\text{N}_2\text{H}_6]^{III} \cdot [\text{PO}_3\text{H}_2]_2^I$

2. Полимерные соединения

В близком родстве с координационной изомерией находится особый вид полимерии, который мы назовем координационной полимерией. Если мы при выводе координационно изомерных форм соли, состоящей из нескольких комплексных ионов, будем менять друг на друга группы, координированные у отдельных центральных атомов, то может наступить момент, когда валентность комплексных ионов станет равной нулю, что вызовет распад молекулы на составные части. Эмпирический состав этих составных частей таков же, как и первоначального соединения, но молекулярный вес их меньше. Этот случай представляет типичное явление полимерии, находящееся в тесной связи с координационной изомерией, так что название координационной полимерии, данное ему Пфеиффером¹⁾, является вполне естественным.

Сказанное иллюстрируют следующие два ряда соединений, у которых систематически проведен „принцип обмена“:



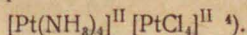
С чрезвычайно простыми примерами координационно полимерных соединений мы встречаемся у комплексных платиновых солей. Известны следующие соединения формулы $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

1. Простая молекулярная формула: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:

Платозамминхлорид²⁾ и платосемидиамминхлорид³⁾ (стереоизомерны): $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{PtCl}_2]$.

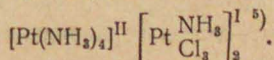
2. Двойная молекулярная формула: $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$:

Тетрамминплато-тетрахлороплатоат:

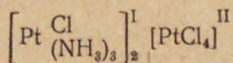


3. Тройная молекулярная формула: $\text{Pt}_3(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_6$:

а) Тетрамминплато-трихлороамминплатоат:



б) Хлоротриамминплато-тетрахлороплатоат:



¹⁾ P. Pfeiffer, A. 346, 28 (1906).

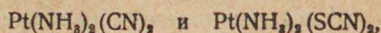
²⁾ M. Peyrone, A. 51, 1 (1844); 55, 205 (1845); 61, 178 (1847); Odling, B. 3, 682 (1870).

³⁾ M. Peyrone, l. c.; P. T. Cleve, K. Sv. Ved. Akad. Handl. 10, Nr. 9, 71 (1872).

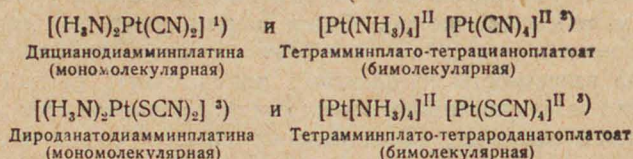
⁴⁾ G. Magnus, Ann. d. Physik 14, 242 (1828); C. Claus, A. 107, 138 (1858); P. T. Cleve, Acta Upsala 6, Nr. 5, 28 (1866).

⁵⁾ A. Cossa, B. 23, 2503 (1890).

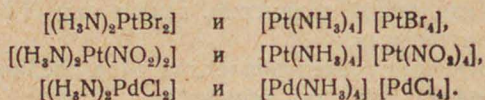
Некоторые соединения, отвечающие следующим простым формулам:



также являются полимерными:

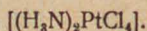


Полимерными являются также соединения:

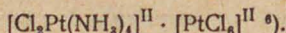


У четырехвалентной платины известны следующие соединения общей формулы $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$:

1. Простая молекулярная формула: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$;
Cis-тетрахлородиаминоплатина ⁴⁾ и trans-тетрахлородиаминоплатина: ⁵⁾

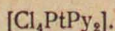


2. Двойная молекулярная формула: $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_8$;
Дихлоротетраамминплате-гексахлороплатеат:

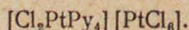


Следующие соединения отвечают общей формуле PtPy_2Cl_4 ⁷⁾:

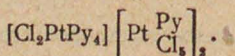
1. Простая молекулярная формула: PtPy_2Cl_4 ;
Cis-тетрахлородипиридинплатина и trans-тетрахлородипиридинплатина:



2. Двойная молекулярная формула: $\text{Pt}_2\text{Py}_4\text{Cl}_8$;
Дихлоротетрапиридинплате-гексахлороплатеат:



3. Тройная молекулярная формула: $\text{Pt}_3\text{Py}_6\text{Cl}_{12}$;
Дихлоротетрапиридинплате-пентахлоропиридинплатеат:



¹⁾ G. B. Buckton, A. 78, 328 (1851).

²⁾ G. B. Buckton, l. c.; C. v. Thann, A. 107, 320 (1858).

³⁾ G. B. Buckton, A. 92, 287 (1854).

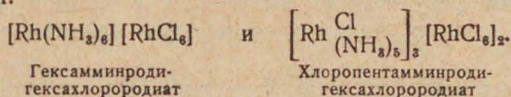
⁴⁾ P. T. Cleve, K. Sv. Vet. Akad. Handl. 10, Nr. 93; S. M. Jørgensen, J. pr. [2] 16, 356 (1877).

⁵⁾ C. Gerhardt, C. r. 31, 243 (1850); A. 76, 307 (1850).

⁶⁾ C. Gerhardt, l. c.; P. T. Cleve, l. c.

⁷⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 25, 365 (1900).

Полимерные соединения родия эмпирической формулы $\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ на основании их свойств и способа их получения должны обладать следующими формулами:



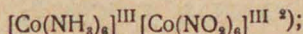
На многочисленность подобного рода явлений полимерии указывают исследованные Иёргенсеном соединения эмпирической формулы $\text{Co}(\text{NO}_2)_3$, 3NH_3 . Мы знаем не менее девяти изомерных и полимерных соединений этого состава, строение которых вполне выяснено:

1. Простая молекулярная формула: $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$;

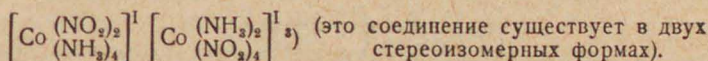
Тринитротриамминкобальт: $[(\text{H}_3\text{N})_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^1$.

2. Двойная молекулярная формула: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_2)_6$;

а) Гексамминкобальти-гексанитрокобальтиат

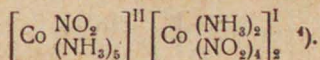


б) Динитротетрамминкобальти-тетранитродиаминокобальтиат:



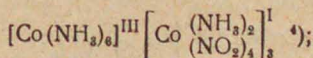
3. Тройная молекулярная формула: $\text{Co}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NO}_2)_9$;

Нитропентаминкобальти-тетранитродиаминокобальтиат:

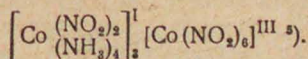


4. Четверная молекулярная формула: $\text{Co}_4(\text{NH}_3)_{12}(\text{NO}_2)_{12}$;

а) Гексамминкобальти-тетранитродиаминокобальтиат:

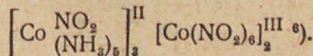


б) Cis- и trans-динитротетрамминкобальти-гексанитрокобальтиат:



5. Пятерная молекулярная формула: $\text{Co}_5(\text{NH}_3)_{15}(\text{NO}_2)_{15}$;

Нитропентаминкобальти-гексанитрокобальтиат:



¹) O. L. Erdmann, J. pr. 97, 406 (1866); W. Gibbs, Proc. Am. Acad. 10, 14 (1875); S. M. Jörgensen, Z. a. Ch. 7, 302 (1894); 13, 172 (1897); A. Werner, Z. a. Ch. 8, 174 (1895); 15, 166 (1897); A. Werner и A. Miolati, Ph. Ch. 12, 35 (1893); 21, 225 (1896).

²) S. M. Jörgensen, Z. a. Ch. 5, 177 (1894).

³) S. M. Jörgensen, Z. a. Ch. 5, 180 (1894); 13, 183 (1897); A. Werner и Miolati, Ph. Ch. 14, 514 (1894).

⁴) S. M. Jörgensen, Z. a. Ch. 5, 177 (1894).

⁵) S. M. Jörgensen, Z. a. Ch. 5, 178 (1894); A. Werner и A. Miolati, Ph. Ch. 14, 514 (1894).

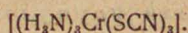
⁶) S. M. Jörgensen, Z. a. Ch. 5, 178 (1894).

Структурные формулы этих соединений определены как с помощью синтеза, так и путем их разложения. В виду того, что оба метода приводят к одинаковым результатам, мы можем с полной уверенностью решить вопрос о том, из каких комплексных радикалов построены эти соли.

Целый ряд подобных случаев изомерии был найден Вернером¹⁾ у родановых соединений хрома. Изомерные соли отвечают следующим формулам:

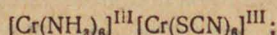
1. Простая молекулярная формула: $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3$;

Трироданатотриамминхром:

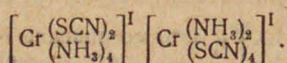


2. Двойная молекулярная формула: $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_6$;

а) Гексамминхром-гексароданатохромат:

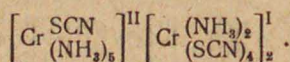


б) Дироданатотетрамминхром-тетрароданатодиаминокхромат:



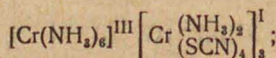
3. Тройная молекулярная формула: $\text{Cr}_3(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_6$;

Роданатопентамминхром-тетрароданатодиаминокхромат:

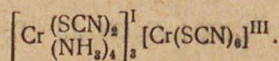


4. Четверная молекулярная формула: $\text{Cr}_4(\text{NH}_3)_{12}(\text{SCN})_{12}$;

а) Гексамминхром-тетрароданатодиаминокхромат:

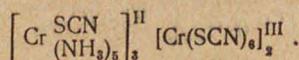


б) Дироданатотетрамминхром-гексароданатохромат:

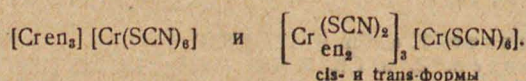


5. Пятерная молекулярная формула: $\text{Cr}_5(\text{NH}_3)_{15}(\text{SCN})_{15}$;

Роданатопентамминхром-гексароданатохромат:



Координационно полимерными являются также следующие соединения, описанные П. Пфейфером²⁾:

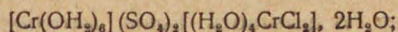


¹⁾ А. Вернер и J. Jovanovits, Неопубликованное исследование: J. Jovanovits, Диссертация, Zürich 1911.

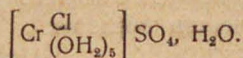
²⁾ P. Pfeiffer, A. 346, 78 (1906).

Координационная полимерия была обнаружена также у некоторых гидратов металлических солей.

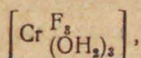
А. Вернер¹⁾ вместе с Р. Губером получил соединение:



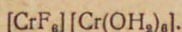
оно полимерно с сульфатом Рекуры²⁾, который, по исследованиям Н. Бьеррума, обладает следующим строением:



А. Вернер³⁾ вместе с Косташеску получил далее два фторида хрома, из которых один имеет формулу:

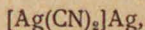


а другой:

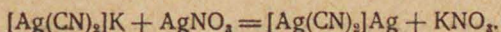


Очень простой случай полимерии как будто бы был найден И. Вагнером⁴⁾ у цианида серебра.

Мономолекулярное AgCN получается из двойного цианида серебра и калия при действии серной кислоты; бимолекулярная же форма, обладающая, по всей вероятности, следующим строением:



— из двойного цианида серебра и калия и азотнокислого серебра:



Б. ГИДРАТНЫЕ ИЗОМЕРИЯ И ПОЛИМЕРИЯ

В близком родстве с разобранными в предыдущей главе координационно-изомерными солями находятся изомерные неорганические соединения, изомерия которых объясняется различным характером связи молекул воды и носит название *гидратной изомерии*.

С прекрасным примером гидратной изомерии мы встречаемся у гидратов хлорида хрома. Известны три различных гидрата формулы $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$: серо-синий, дающий сине-фиолетовые растворы, и два зеленых, растворяющиеся в воде с зеленым цветом. Серо-синий и один из зеленых хлоридов подробно исследованы Вернером и Губсером⁵⁾, второй зеленый хлорид открыл и охарактеризовал Н. Бьеррум⁶⁾. В водном растворе фиолетового хлорида все три атома хлора находятся в виде ионов, что доказано измерением электропроводности, криоскопическими определениями и отношением к азотнокислоте серебра (осаждение всего

¹⁾ A. Werner и R. Huber, B. 39, 329 (1906).

²⁾ M. A. Recoura, Bl. [3] 27, 1155 (1902).

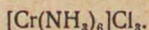
³⁾ A. Werner и N. Costachescu, B. 41, 4242 (1908).

⁴⁾ J. Wagner, Ch. Z. 1902, стр. 942.

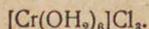
⁵⁾ A. Werner и A. Gubser, B. 34, 1594 (1901).

⁶⁾ N. Bjerrum, B. 39, 1599 (1906). Studier over Kromiklorid. Kopenhagen 1907.

хлора). Серо-синий гидрат ведет себя, следовательно, таким же образом как и гексамминхромхлорид:

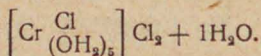


Эта аналогия, как уже указывалось выше, вытекает из того, что шести молекулам воды в синем гидрате хлорида хрома отводится та же роль, что и шести молекулам аммиака в гексамминхромхлориде. Синий гидрат должен поэтому рассматриваться как гексаквохромхлорид и его формула должна быть написана следующим образом:

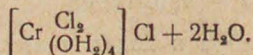


В растворах хлорида Н. Бьеррума ионизованы только два атома хлора, так как из свежеприготовленного азотнокислого раствора соли только две трети всего хлора осаждаются в виде хлористого серебра.

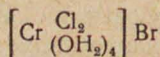
Этот хромхлоридгексагидрат должен иметь поэтому следующее строение:



Свежеприготовленный раствор зеленого хлорида Вернера содержит лишь один из трех атомов хлора в ионизованном состоянии, поэтому, принимая во внимание строго доказанную в химии аммиако-солей металлов зависимость между способностью к ионизации и координационным числом, это соединение должно быть написано следующим образом:

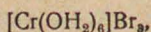


Особое положение обеих избыточных молекул воды доказывается как легкостью их удаления, при чем химический характер соединения не меняется, так и тем обстоятельством, что полученный Н. Бьеррумом из этого хлорида бромид:

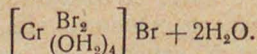


не содержит обеих молекул воды.

У гексагидратов бромида хрома мы встречаемся с теми же явлениями, что и у гидратов хлорида хрома. Один из них окрашен в синий, другой в зеленый цвет; из растворов синей соли азотнокислое серебро осаждает тотчас же весь бром в виде бромистого серебра, в то время как из раствора зеленой соли бром осаждается лишь частично. Изомерия обоих соединений изображается следующими формулами:

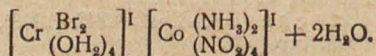


Гексаквохромхлорид
(синяя соль)



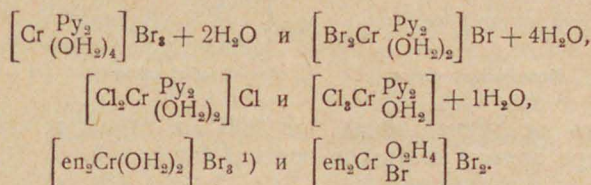
Дибромтетраквахромхлорид
(зеленая соль)

Доказательством этого ¹⁾ может служить образование трудно растворимой дибромосоли, имеющей формулу:

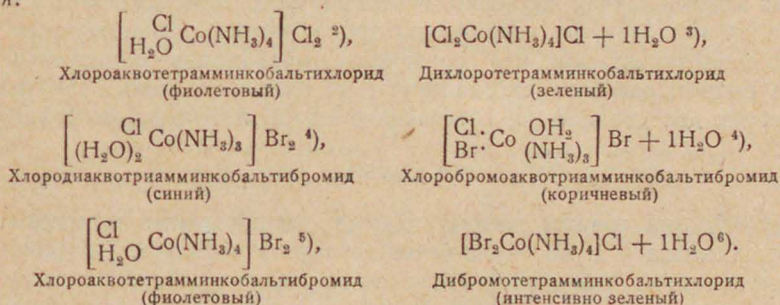


¹⁾ A. Werner, A. 322, 344 (1902).

У соединений хрома, содержащих пиридин, П. Пфейффером ¹⁾ найдены гидратноизомерные соли, во всех отношениях похожие на только что разобранные изомерные соединения:



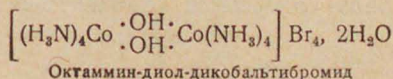
Гидратные изомеры известны также и у кобальтиаков. В отношении гидратной изомерии находятся друг к другу, например, следующие соединения:



У соединений, у которых вода стоит за скобками (эзогидраты), ионизован только *один* отрицательный остаток, у изомерных же с ними соединений ионизованы *два* кислотных остатка. Последний пример интересен еще и в том отношении, что оба гидратных изомера находятся друг к другу также и в отношении ионизационной метамерии, описанной в следующей главе.

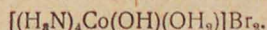
К этим различным гидратноизомерным соединениям примыкает один родственный им случай *полимерии* ⁷⁾.

Гидрат формулы



Октамин-диол-дикоальтибромид

имеет вдвое больший молекулярный вес, чем гидроксоаквобромид.



Гидроксоаквотетрамминкобальтибромид

¹⁾ P. Pfeiffer, B. 39, 1879 (1906).

²⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 17, 465 (1898); A. Werner и A. Klein, Z. a. Ch. 14, 32 (1897).

³⁾ B. 34, 1587 (1901).

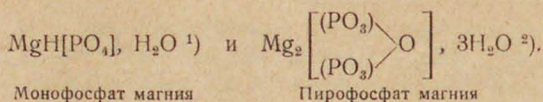
⁴⁾ A. Werner и A. Grün, B. 37, 4701 (1904).

⁵⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] 42, 215 (1890).

⁶⁾ A. Werner и A. Wolberg, B. 38, 994 (1905).

⁷⁾ A. Werner, B. 40, 4113, 4434 (1907).

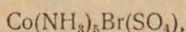
Мы говорим в данном случае о гидратной полимерии, с которой можно сравнить интересную полимерию между



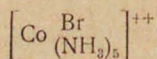
Первая соль не теряет воды при 100° , в то время как вторая при этой температуре должна стать совершенно безводной.

В. ИОНИЗАЦИОННАЯ МЕТАМЕРИЯ

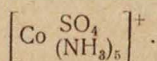
Весьма важный случай изомерии, особенно часто встречающийся у аммиаков солей металлов, но наличия которого можно ожидать также и у гидратов, основан на том, что соединения, обладающие одинаковым составом, в водном растворе диссоциируют на различные ионы. Так, например, известны два соединения, отвечающие одной и той же молекулярной формуле:



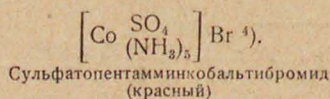
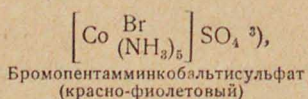
и поэтому оба они должны рассматриваться, как продукты присоединения 5 молекул аммиака к 1 молекуле бромидсульфата кобальта. Оба соединения, однако, сильно отличаются друг от друга, что доказывается их поведением в водном растворе. Одно соединение красно-фиолетового цвета в свежеприготовленном растворе не дает реакции на ионы брома, но зато дает реакцию на ионы серной кислоты; в растворе второго красного соединения можно доказать присутствие ионов брома, ионы же серной кислоты отсутствуют. Реакции двойного обмена с солями металлов и кислотами доказывают далее, что раствор первого соединения содержит комплексные ионы:



в то время, как во втором содержатся комплексные ионы:



Строение обеих этих изомерных солей, находящихся друг с другом в отношении ионизационной метамерии, изобразится следующим образом:



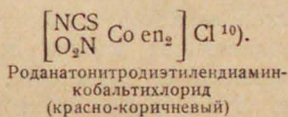
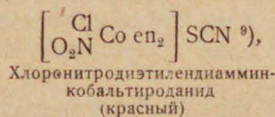
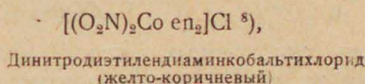
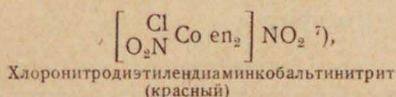
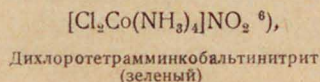
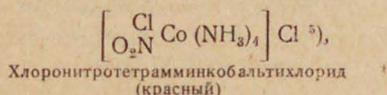
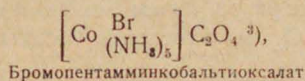
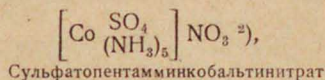
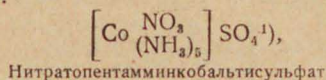
¹⁾ A. de Schulten, C. r. **100**, 877 (1885).

²⁾ A. Schwarzenberg, A. **65**, 146 (1848).

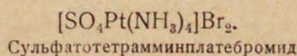
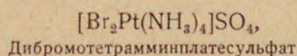
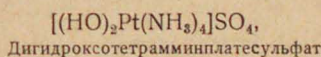
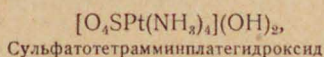
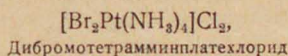
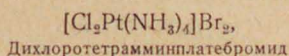
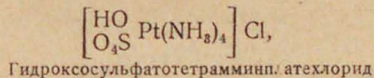
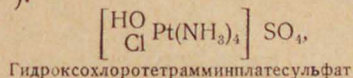
³⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] **19**, 63 (1879).

⁴⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] **31**, 270 (1885).

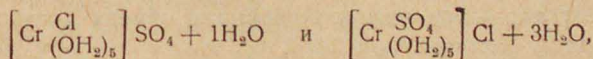
Приводим еще несколько случаев ионизационной метамерии у солей кобальта:



В ряду соединений платины мы встречаем следующие случаи изомерии¹¹⁾:



Следует упомянуть еще о соединениях:



содержащих хотя и различное количество молекул воды, но стоящих друг к другу в тех же отношениях, как и ионизационные метамеры.

¹⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] **23**, 244 (1881).

²⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] **31**, 269 (1885).

³⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] **19**, 67 (1879).

⁴⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. **11**, 425 (1896).

⁵⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. **17**, 468 (1898).

⁶⁾ A. Werner и A. Klein, Z. a. Ch. **14**, 35 (1897).

⁷⁾ A. Werner, B. **34**, 1738 (1901).

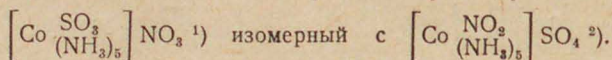
⁸⁾ A. Werner, B. **34**, 1723 (1901).

⁹⁾ A. Werner, B. **34**, 1737 (1901).

¹⁰⁾ A. Werner и L. Gerb, B. **34**, 1739 (1901).

¹¹⁾ P. T. Cleve, K. Sv. Vet. Akad. Handl. **10**, Nr. 93, Over Ammoniacal Platinum Basis. Stockholm 1872.

С весьма своеобразным случаем ионизационной метамерии, отличающимся от до сих пор рассмотренных, мы встречаемся у следующих соединений:



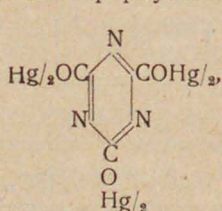
Второе соединение получается из первого путем замены группы SO_3 , стоящей внутри радикала, группой NO_3 и окисления остатка SO_3 за счет NO_3 .

[Дюваль обнаружил чрезвычайно любопытный случай изомерии ионов комплексных пентамминов кобальта, обладающих одинаковым составом, но различной валентностью (см. дополнение на стр. 186). Б. П.]

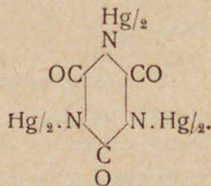
Г. СОЛЕВАЯ ИЗОМЕРИЯ ³⁾

Соли таутомерных кислот, являющиеся неэлектролитами или очень слабыми электролитами, обладают свойствами сложных эфиров этих кислот; они могут, следовательно, существовать в виде структурно изомерных соединений, обладающих вполне определенными признаками и названных Вернером солевыми изомерами.

Изомерию этого рода наблюдал А. Ганч ⁴⁾ у ртутных солей циануровой кислоты. Эта соль существует в двух изомерных формах, изображаемых следующими формулами строения:



Кислородная соль



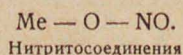
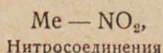
Азотная соль

Кислородная соль образуется действием ацетата или хлорида ртути на водный раствор цианурата щелочного металла, азотная соль образуется в безводном виде при нейтрализации водного раствора свободной кислоты, а в виде дигидрата — при реакции двойного обмена цианурата щелочного металла в водном растворе при 100°.

Химически эти соли различаются поведением их по отношению к щелочам; кислородная соль нацело расщепляется едким натром на окись ртути и цианурат, в то время, как на азотную соль щелочь не действует.

Кислородная соль является менее устойчивой формой и может быть переведена в азотную соль.

Азотистая кислота, вследствие своего таутомерного характера, также способна к образованию структурно изомерных солей — нитро- и нитритосоединений:



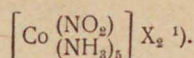
¹⁾ A. Werner, Z. a. Ch. 16, 410 (1898).

²⁾ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 5, 172 (1894).

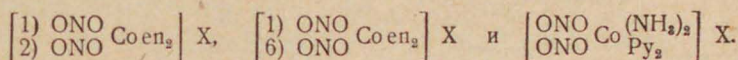
³⁾ A. Werner, B. 40, 765 (1907).

⁴⁾ A. Hantzsch, B. 35, 2717 (1902).

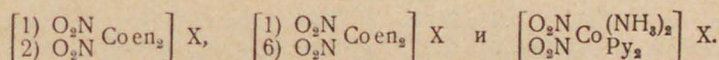
Впервые изомерные соли азотистой кислоты были открыты Иёргенсеном у нитропентаминкобальтисолей:



Приготавливая эти соли из аквопентаминовых солей, Иёргенсен получил мало прочные, светлокорицевого цвета промежуточные продукты, названные им изоксантаосолями, исследование которых, однако, весьма затруднялось их неустойчивостью. Вернеру²⁾ удалось впоследствии получить более устойчивые соединения, отвечающие тому же типу, и выяснить причину изомерии у NO_2 -соединений. Он описывает два пространственно различные ряда динитритодиэтилендиаминкобальтисолей и один ряд динитритодипиридиндиаминкобальтисолей:



Эти кирпичнокрасные соединения уже по своему внешнему виду отличаются от изомерных нитросоединений, цвет которых варьирует от желтого до желто-коричневого:



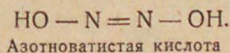
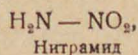
Дальнейшее различие между ними заключается в непрочной связи остатков NO_2 . Нитритосоли тотчас же разлагаются разбавленными минеральными кислотами с выделением азотистой кислоты, в то время, как изомерные им соединения в этих условиях не разлагаются. Нитритосоли являются менее устойчивыми изомерами, так как уже при хранении большинство из них превращается в течение 48 часов в устойчивые нитросоединения; при нагревании до $60-70^\circ$ превращение происходит очень быстро

Д. СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ И ПОЛИМЕРИЯ ДРУГОГО РОДА

В этой главе будут рассмотрены некоторые структурно изомерные и полимерные соединения, систематика которых наталкивается еще на затруднения:

1. Изомерные соединения

Чрезвычайно простыми изомерными соединениями являются нитрамид и азотноватистая кислота³⁾:



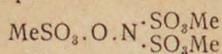
Кроме этих водородистых соединений в изомерных формах встречаются также и ртутные соли.

¹ S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. 5, 168 (1894); 19, 148 (1899); A. Werner, B. 40, 768 (1907).

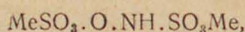
² A. Werner, B. 40, 765 (1907).

³ A. Hantzsch, A. 292, 340 (1896) рассматривает оба соединения как стереоизомеры.

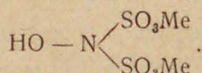
Прекрасный пример структурной изомерии нашел Гага ¹⁾ и вскоре после него Рашиг. При гидролизе



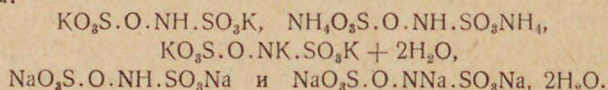
образуются соли формулы:



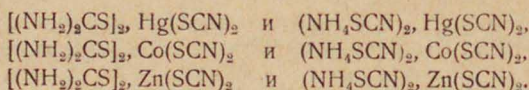
называемые α , β -гидроксиламин-дисульфонатами и изомерные с давно уже известными β , β -дисульфонатами формулы:



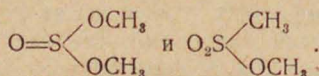
Были описаны:



Различие между соединениями, полученными А. Розенгеймом и В. И. Мейером ²⁾ сводится к структурной изомерии между тиомочевинной и роданидом аммония:



Структурная изомерия совершенно особого рода встречается у сложных эфиров сернистой кислоты. Давно уже известны оба сложных эфира

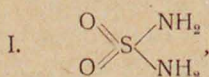


В последнее время Е. Бринер ³⁾ получил еще соединение $\text{O}_2\text{S} \dots \text{O}(\text{CH}_3)_2$, отличающееся от двух предыдущих.

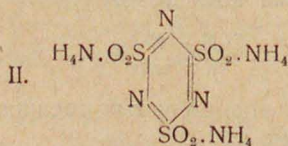
2. Полимерные соединения

Интересный случай полимерии наблюдается, как показали А. Ганч и А. Голл ⁴⁾, у двух соединений, впервые исследованных В. Траубе — у сульфамида и сульфимидаммония.

Сульфамид мономолекулярен и отвечает формуле I, сульфимид тримолекулярен, $(\text{O}_2\text{SNH})_3$; строение его аммонийной соли изображается формулой II:



Сульфамид
(мономолекулярный)



Сульфамидаммоний
(тримолекулярный)

¹⁾ T. Haga, Soc. 89, 240 (1906).

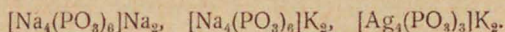
²⁾ A. Rosenheim и V. J. Meyer, Z. a. Ch. 49, 28 (1905).

³⁾ E. Briner и E. Cardoso, C. r. 144, 911 (1907); C. 1907, II, 214.

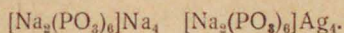
⁴⁾ A. Hantzsch и A. Holl, B. 34, 3430 (1901).

Чрезвычайно своеобразные явления полимерии, еще не вполне выясненные в структурном отношении, наблюдаются у метафосфатов, особенно тщательно исследованных Г. Тамманом. Он различает следующие группы метафосфатов ¹⁾:

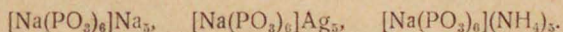
1. $[\text{NaPO}_3]_2$, диметафосфаты Флейтмана и Геннеберга.
2. $[\text{NaPO}_3]_3$, триметафосфаты Флейтмана.
3. $[\text{NaPO}_3]_6$, гексаметафосфаты, у которых только два атома металла обладают ионогенным характером, так что соли этого ряда имеют следующий состав:



4. $[\text{NaPO}_3]_6$, гексаметафосфаты, у которых на шесть остатков метафосфата приходится четыре одновалентных атома металла, могущих быть замещенными другими атомами:



5. $[\text{NaPO}_3]_6$, гексаметафосфаты ²⁾, содержащие пять легко замещающихся одновалентных атомов металлов:



Обращает на себя внимание то обстоятельство, что последние соли по видимому содержат остаток $[\text{Na}(\text{PO}_3)_6]$, напоминающий соединения с комплексными радикалами (MeX_6) .

Вопрос о том, связана ли с полимерией только что описанных метафосфатов полимерия занимающих несколько обособленное положение хлоридов фосфонитрила ³⁾ и производящихся от них метафосфимовых кислот, которые можно рассматривать как имиды метафосфорной кислоты, пока еще не может быть решен.

Эти удивительные соединения были описаны Стоксом, показавшим, что при получении открытого Ю. Либихом соединения хлора, фосфора и азота, $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$, посредством перегонки смеси пентахлорида фосфора и хлористого аммония, наряду с этим веществом всегда образуются еще различные соединения одинакового эмпирического состава, свойства которых сопоставлены в таблице:

	Т. плавл.	Т. кип. при 13 мм давления	Т. кип. при 700 мм давления
Трифосфонитрилхлорид $(\text{PNCI}_2)_3$	114°	127°	256,5°
Тетрафосфонитрилхлорид $(\text{PNCI}_2)_4$	123,5°	188°	328,5°
Пентафосфонитрилхлорид $(\text{PNCI}_2)_5$	41°	223—234	Полимеризуется
Гексафосфонитрилхлорид $(\text{PNCI}_2)_6$	91°	261—263°	"
Гептафосфонитрилхлорид $(\text{PNCI}_2)_7$	—18°	289—294°	"
Полифосфонитрилхлорид $(\text{PNCI}_2)_n$	При красном калени	Разлагается	Разлагается

Одним из наиболее характерных свойств этих фосфонитрилхлоридов является их способность к полимеризации. Они переходят при нагревании до 250—350° в желатинозную массу, обладающую чрезвычайно высоким молекулярным весом и представляющую собою эластичное, нерастворимое во всех индифферентных растворителях тело. При дальнейшем нагревании

¹⁾ С. Tamman, Dammer, Handb. d. anorg. Ch. 2, II, 182; 4, 321.

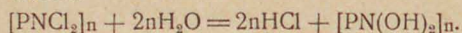
²⁾ H. Lüder, Z. a. Ch. 5, 15(1894); Dammer, Handb. d. anorg. Ch. 4, 321 (1903).

³⁾ H. N. Stokes, Am. 17, 275 (1895); 19, 782 (1897).

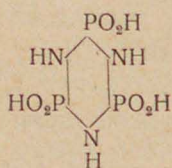
это соединение опять разлагается и делается способным к перегонке, при чем получается целый ряд фосфонитрилхлоридов.

Полимерные фосфонитрилхлориды представляют из себя, таким образом, единственный известный в настоящее время случай генетической полимерии в неорганической химии.

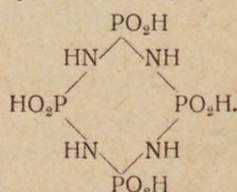
При обработке водой фосфонитрилхлориды переходят в гексасоединения по следующей схеме:



Эти продукты реакции, называемые метафосфимовыми кислотами, также полимерны. По Стоксу¹⁾ они представляют из себя кольцеобразно построенные соединения, изображаемые следующими формулами:

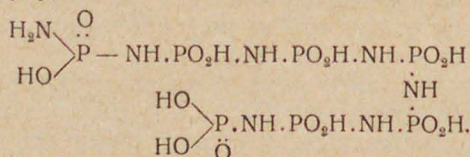


Триметафосфимовая кислота



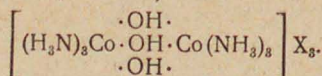
Тетраметафосфимовая кислота

Если исходным продуктом является гептафосфонитрилхлорид, то при этом образуются уже не истинные метафосфимовые кислоты, а соединения, содержащие на одну молекулу воды больше. Стокс считает, что в этих соединениях имеется открытая цепь. Так, для „гептаметафосфимовой кислоты“ он дает формулу:

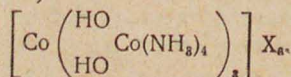


В обстоятельной работе Стокса можно найти еще целый ряд наблюдений, чрезвычайно ценных для учения о строении неорганических соединений, вследствие этого повторное исследование этих интересных соединений было бы крайне желательно.

В заключение коснемся еще двух случаев полимерии кобальтиакового ряда. Известен ряд гексаминитриолдикообальтисолей, изображаемый следующей общей формулой строения²⁾:



Соли этого ряда обладают красивым коричнево-красным цветом. Кроме того, открыт ряд додекаммингексолтетракобальтисолей, отвечающий следующей формуле строения³⁾:

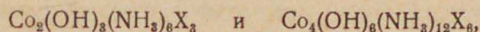


¹⁾ H. N. Stokes, Z. a. Ch. 19, 38 (1899).

²⁾ A. Werner, B. 40, 4834 (1907).

³⁾ A. Werner, B. 40, 2103 (1907).

Прекрасно кристаллизующиеся соли этого ряда окрашены в коричнево-черный цвет. Если мы сравним между собою эмпирические формулы обоих рядов соединений:



то мы тотчас же увидим, что один ряд является полимером другого.

К полимерным соединениям принадлежат далее по Вернеру и Карреру ¹⁾, найденные Зандом ²⁾ изомерные нитрозопентаминкобальтисоли.

Черные соли являются истинными нитрозопентаминкобальтисолями, $[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$, в то время, как изомерные им красные соли отвечают бимолекулярной формуле: $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}]\text{X}_4$.

Е. CIS-TRANS-ИЗОМЕРИЯ (ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ)

Явление cis-trans-изомерии (геометрической изомерии) в неорганической химии было до сих пор обнаружено лишь у комплексных соединений и при том у соединений таких элементов, координационное число которых равно четырем или шести.

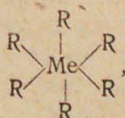
Центральными атомами могут быть кобальт, хром, платина и иридий, природа же атомов и атомных групп, координированных около этих металлов в изомерных соединениях, может быть самой разнообразной.

Первый пример изомерии этого рода найден был Иёргенсеном у аминовых производных кобальта состава $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{X}$, но истолкован он был им с точки зрения представлений структурной химии. Впоследствии Вернер, основываясь на многочисленных новых случаях изомерии у кобальтиаков, доказал, что мы в данном случае имеем дело с пространственной изомерией. Стереохимия хрома разработана П. Пфейффером.

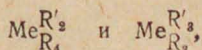
1. Соединения элементов с координационным числом шесть

Сложные радикалы MeR_6 , в которых шесть групп находятся в прямой связи с центральным атомом, входят в состав многочисленных гидратов, аммиакатов и комплексных двойных солей. Прежде всего возникает вопрос о пространственном строении таких комплексов.

В случае плоской конфигурации:



радикалы:

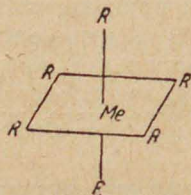


образующиеся при частичном замещении R на R', должны существовать в трех изомерных формах, аналогично дву- и тризамещенным производным бензола.

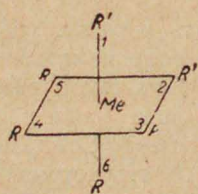
¹⁾ A. Werner и P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* 1, 54 (1918)

²⁾ J. Sand и O. Genssler, *B.* 36, 2083 (1903); *A.* 329, 194 (1903).

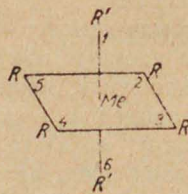
Экспериментальные данные, однако, указывают на то, что подобные соединения существуют лишь в двух изомерных формах. Этот факт находит себе объяснение только в случае допущения симметричного пространственного распределения групп вокруг центрального атома, а именно такого, при котором шесть групп занимают вокруг центрального атома шесть вершин правильного октаэдра:



В этом случае мы имеем следующие возможные комбинации для соединений с комплексными радикалами:

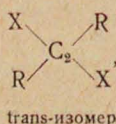


Замещение по ребру
(1,2-форма)

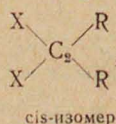


Замещение по оси
(1,6-форма)

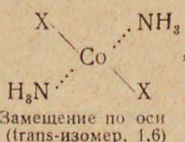
Соединения с такими комплексными радикалами $[MeR_6]$ должны, следовательно, существовать в двух изомерных формах. Следствие это, весьма важное для пространственной интерпретации комплексов MeR_6 , широко подтверждается экспериментальными данными, так что в правильности теории октаэдра, получившей серьезную опору в открытии оптически деятельных комплексных солей, сомневаться больше нельзя. Эта пространственная изомерия аналогична геометрической изомерии этиленовых соединений. У комплексных солей состава $[Co(NH_3)_4X_2]X$ соединения, в которых оба X расположены по оси — соответствуют *trans*-конфигурации, а соединения, у которых оба X расположены по ребру — *cis*-конфигурации изомеров этилена, что отчетливо видно на изображениях плоскостей разреза октаэдров, в которых находятся оба кислотных остатка и две молекулы аммиака:



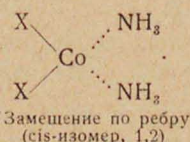
trans-изомер



cis-изомер

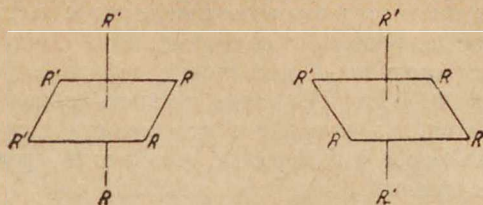


Замещение по оси
(*trans*-изомер, 1,6)



Замещение по ребру
(*cis*-изомер, 1,2)

В соединениях с комплексными радикалами MeR_6 заместители также могут располагаться двояко, что может быть изображено следующими пространственными формулами:

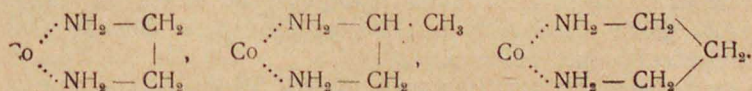


Чрезвычайно существенным является вопрос об определении конфигурации cis-trans-изомерных неорганических соединений, т. е. вопрос о том, какому ряду соединений отвечает cis- и какому trans-конфигурация. В наших руках имеются два совершенно независимых друг от друга способа решения этой проблемы, приводящих к одному и тому же результату, так что в данном случае мы стоим на вполне твердой почве. Мы займемся сейчас лишь одним из этих двух методов, а именно методом замыкания и размыкания кольца, со вторым методом оптического активирования мы познакомимся в следующей главе.

Наилучшим способом для определения конфигураций органических cis-trans-изомерных соединений является, как известно, способ, основанный на свойстве cis-соединений образовывать производные с замкнутыми кольцами или образовываться из таковых, чем они резко отличаются от trans-соединений. Было поэтому совершенно естественным искать подобных же различий и у неорганических стереоизомеров и применять эти различия для определения конфигураций. Исследования показали, что этим путем мы действительно можем с полной несомненностью установить конфигурацию стереоизомерных кобальтиаков и хромиаков.

Прежде всего необходимо отметить, что число членов кольца оказывает на образование кольца у аммиакатов солей металлов и подобных им соединений совершенно такое же влияние, как и у органических соединений.

Так, например, А. Вернер показал, что этилендиамин, пропилендиамин и триметилендиамин очень легко образуют комплексные соли с кобальтом, но тетраметилендиамин и пентаметилендиамин к этому не способны. Стерическая причина этого сделается нам тотчас же понятной, если мы сравним между собой схематические изображения образующихся при этом атомных комбинаций:



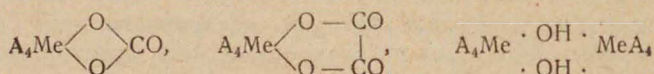
В этих случаях образуются пяти- и шестичленные кольца в то время, как, начиная с тетраметилендиамина, должны образоваться кольца с большим количеством членов, к образованию которых мало склонны, как известно и соединения углерода.

Подобные явления наблюдались П. Пфейффером ¹⁾ и у хромиаков, — вскоре затем Л. Чугаевым ²⁾ было отмечено характерное отличие, которое

¹⁾ P. Pfeiffer и M. Haimann, В. 36, 1064 (1903).

²⁾ L. Tschugaeff, В. 39, 3197 (1906).

проявляют ди- и триметилендиамин по сравнению с высшими полиметилен-диаминами при присоединении к солям никкеля. Следует отметить также большую прочность соединений металлов с дипиридилем и о-фенантролином, исследованных Ф. Блау¹⁾, далее легкость образования неорганических ацетилацетонатов, из которых в особенности заслуживают внимания изученные В. Дильтеем²⁾ интересные соединения кремния и бора и, наконец, состав своеобразных соединений металлов с изобутир-адином, исследованных О. Пилоти и В. Шленком³⁾. Во всех случаях при образовании комплексных соединений металлов и при образовании органических соединений замыкание кольца характеризуется одинаковыми особенностями⁴⁾. На основании этого мы можем заключить, что при построении неорганических соединений пространственные соображения играют ту же роль, что и при построении органических соединений, поэтому допущение, что в оловых солях



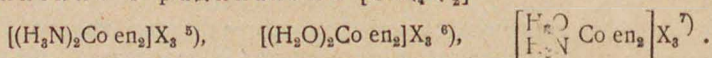
оба кислородных атома, непосредственно связанных с атомами металлов, находятся в октаэдре комплекса не на диагонали (trans-положение), а на ребре (cis-положение), является в высшей степени вероятным. В пользу этого говорит также тот факт, что, несмотря на специально поставленные опыты, ни разу не удалось получить карбонато- оксалато- и диоловые соли в стереоизомерных формах и, кроме того, то, что карбонато- и оксалатодиэтилендиаминкобальт-соли могут быть расщеплены на оптические антиподы (см. следующую главу). Карбонато- оксалато- и диоловые соли являются, следовательно, cis-соединениями и могут служить основой для определения конфигурации.

В ряду соединений кобальта в качестве исходных веществ для определения конфигурации избраны карбонато- и диолоктаминные соли, а в ряду соединений хрома — оксалато- и диолтетраэтилендиаминные соли. Способы определения конфигурации различных рядов соединений разобраны в следующих главах.

а) Соединения кобальта

Тип соединения $[CoR_4R'_3]$. Cis-trans-изомерные кобальтовые соли содержат радикалы $[CoR_4R'_2]$ и $[CoR_3R'_3]$. Особенно часто встречается cis-trans-изомерия у соединений типа $[CoR_4R'_2]$; не менее 27 рядов соединений этого рода были получены в двух изомерных формах. Они приведены в нижеследующей таблице.

Соединения с радикалами $[CoR_4R'_2]^{III}$



¹⁾ F. Blau, M. 19, 647 (1898).

²⁾ W. Dilthey, A. 344, 300 (1905).

³⁾ W. Schlenk, Über Metall-isobutyradine und ihre Salze. Dissertation. München 1905.

⁴⁾ См. главу о внутренних комплексных солях.

⁵⁾ A. Werner, A. 351, 65 (1907).

⁶⁾ A. Werner, B. 40, 262 (1907).

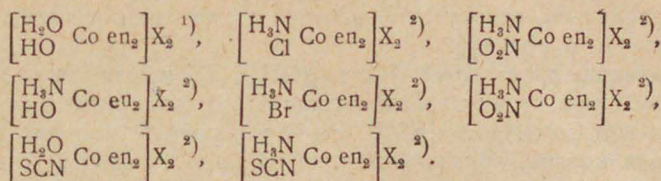
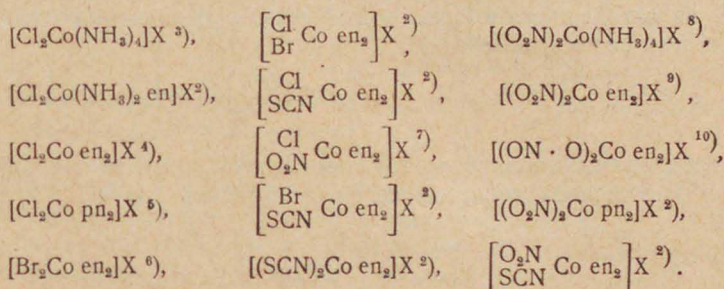
⁷⁾ Werner, A. 386, 1 (1912).

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
332	13 сверху	в оловых	в карбонато-, оксалато- и диоловых

333	3 сверху	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \\ \text{Co en}_2 \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \right] \text{X}_2^2$	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \\ \text{Co en}_2 \\ \text{O}_3\text{N} \end{array} \right] \text{X}_2^2$
-----	----------	---	---

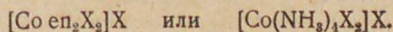
Заказ 1509.



Соединения с радикалами $[\text{CoR}_4\text{R}'_2]^{II}$ Соединения с радикалами $[\text{CoR}_4\text{R}'_2]^I$ Соединение $[(\text{O}_3\text{S})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Me}^{11})$.

Cis-trans-изомерные соединения в химическом отношении очень похожи, но часто отличаются друг от друга характерной окраской. Так, например, у дихлоро- и у дибромосоей соединения одного ряда окрашены в зеленый цвет (празеосоли), а другого — в фиолетовый (виолеосоли). Так, как эта пространственная изомерия была особенно тщательно исследована у рядов соединений с этилендиамином, то было высказано предположение, что стереоизомерия кобальтиаков имеет своей основой изомерию соединений, обладающих частично органическим характером. Но открытие такой же изомерии у простых рядов солей $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ послужило окончательным доказательством в пользу стереического ее истолкования.

Перечисленные изомерные соединения находятся в прямой генетической связи с cis- и trans-диаквосолями $[\text{Co en}_2(\text{OH}_2)_2]\text{X}_3$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{X}_3$ или, с другой стороны, в непосредственной связи с cis- и trans-дигалогеносолями:



¹⁾ A. Werner, B. **40**, 272 (1907).

²⁾ A. Werner, A. **386**, 1 (1912).

³⁾ A. Werner и A. Klein, Z. a. Ch. **14**, 28 (1897); A. Werner, B. **40**, 4817 (1907).

⁴⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. (2) **41**, 440 (1890).

⁵⁾ A. Werner и A. Fröhlich, B. **40**, 2225 (1907).

⁶⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. (2) **41**, 440 (1890).

⁷⁾ A. Werner и L. Gerb, B. **34**, 1739 (1901); A. Werner, B. **34**, 1733 (1901).

⁸⁾ W. Gibbs, Proc. Americ. Acad. **10**, 2 (1875); S. M. Jørgensen, Z. a. Ch. **5**, 162 (1894).

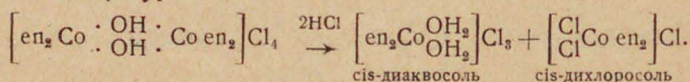
⁹⁾ A. Werner и E. Humphrey, B. **34**, 1720, 1726 (1901).

¹⁰⁾ A. Werner, B. **40**, 779 (1907).

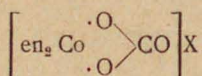
¹¹⁾ K. A. Hofmann и S. Reinsch, Z. a. Ch. **16**, 383 (1898); A. Werner и H. Gröger, Z. a. Ch. **16**, 412 (1898).

Если нам известны конфигурации этих „основных соединений“, то тем самым мы получаем основу для общей систематики *cis-trans*-изомерных кобальтиаков (А. Вернер).

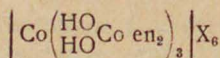
Конфигурация диаквосолей $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]\text{X}_2$ может быть установлена на основании связи, существующей между этими соединениями и диолдико-балтисолями $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co en}_2]\text{X}_4$, *cis*-конфигурация которых вытекает из наличия в них кольца, образованного двумя Со и двумя ОН. Те диаквосоли, которые образуются при расщеплении диоловых солей концентрированной соляной кислотой, должны обладать *cis*-конфигурацией, изомерные же диаквосоли, не находящиеся в генетической связи с диоловыми солями, должны обладать *trans*-конфигурацией:



Это предложение подкрепляется тем фактом, что те же диаквосоли, которые образуются из диоловых солей, могут быть получены и из карбонатосолей



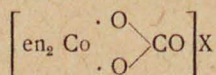
и гексоловых солей



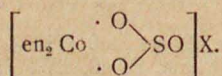
при расщеплении их кислотами. В аммиачном ряду известны до сих пор лишь *cis*-диаквосоединения, являющиеся, подобно содержащим этилендиамин *cis*-диаквосолям, продуктами расщепления соответствующих карбонато-диоловых и гексоловых солей.

Определение конфигурации содержащих этилендиамин дихлоросолей, $(\text{Co en}_2\text{Cl}_2)\text{X}$ (виолео- и праэосоли), также не представляет трудностей.

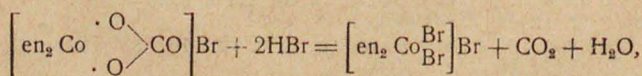
Фиолетовые дихлоросоли, образующиеся наряду с *cis*-диаквосолями при расщеплении содержащих этилендиамин диолдико-балтисолей концентрированной соляной кислотой, должны обладать конфигурацией *cis*-, и, следовательно, зеленым дихлоросолям следует приписать *trans*-конфигурацию. Это прекрасно согласуется с тем фактом, что фиолетовые дихлоросоли являются также продуктами действия концентрированной соляной кислоты на карбонатосоли

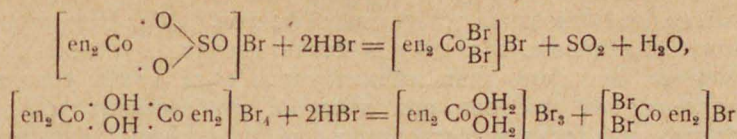


и сульфитосоли

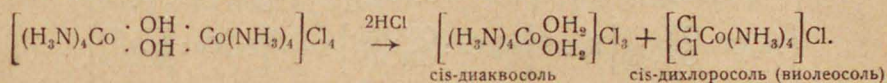


Дибромодиэтилендиаминкобальтисоли ведут себя в этом отношении совершенно аналогично. Фиолетовые дибромосоли, образующиеся по нижеследующим уравнениям:





должны обладать *cis*-конфигурацией, в таком случае *зеленым* дибромосолям следует приписать конфигурацию *trans*. В *аммиачном* ряду конфигурация диацидосолей также устанавливается исходя из отношений этих соединений к диоловым солям:



Празеосоли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}$ и в данном случае являются *trans*-соединениями.

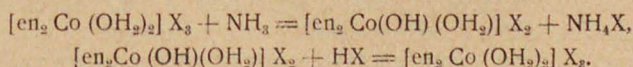
Определенные таким образом конфигурации диацидосолей подтверждаются еще и тем, что виолесоли, образующиеся в первую очередь при размыкании колец посредством галогеноводородных кислот, оказываются неустойчивыми в кислой среде и при действии галогеноводорода легко переходят в празеосоли.

Конфигурации остальных рядов солей были определены по их отношению либо к диакво-, либо к дигалогеносолям. Но так как диаковосоли и *cis*-дигалогеносоли в структурном и в пространственном отношении тесно связаны с соответствующими диоловыми солями, то тем самым стереохимическая система соединений типа $[\text{CoR}_4\text{R}'_2]$ вполне определена.

Ряды соединений, связанные с *cis*- и *trans*-диаковосолями

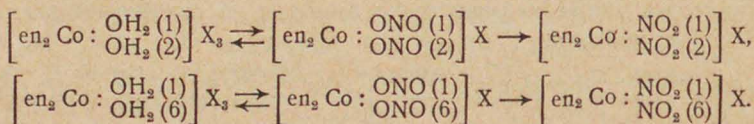
Гидроксоаквосоли: $\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH}_2 \end{array} \right] \text{X}_2$. Изомерные гидроксоакводиэтилендиаминкобальтовые соли обратимо связаны с изомерными диаководиэтилендиаминкобальтовыми солями; их конфигурацию поэтому определить легко. Те гидроксоаквосоли, которые образуются при отщеплении кислот от *cis*-диаковосолей и снова переходят в последние при присоединении кислот, являются *cis*-соединениями, изомерные же гидроксоаквосоли, принимая во внимание их генетическую связь с *trans*-диаковосолями, являются *trans*-соединениями.

Пространственная перегруппировка при этих реакциях, которые можно изобразить следующим образом, исключается:



Динитросоли и динитритосоли: $[\text{A}_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ и $[\text{A}_4\text{Co}(\text{O} \cdot \text{NO})_2]\text{X}$. Stereoизомерные ряды динитросоединений известны у соединений содержащих аммиак и содержащих этилендиамин. В ряду аммиака они называются флаво- и кроцеосолями. Соответствующие изомеры аммиачного и этилендиаминового ряда являются вполне идентичными по их отношению к различным реагентам, так что на основании конфигурации этилендиаминовых соединений мы можем сделать заключение о конфигурации аммиачных соединений. Конфигурация этилендиаминовых рядов может

быть выведена на основании следующих фактов. Обе стереоизомерные диакводиетилендиаминовые соли при действии азотистой кислоты образуют стереоизомерные динитрито-диэтилендиаминовые соли, конфигурация которых установлена, так как они при действии разбавленных минеральных кислот обратно переходят в соответствующие диаквосоли. Динитритосоли превращаются уже при хранении в изомерные динитросоли, конфигурация которых отвечает, следовательно, исходным динитритосолям:

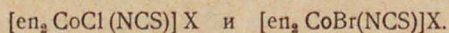


На основании этого кроцеосоли должны рассматриваться как *trans*-, а флавосоли — как *cis*-соединения.

Хлоро-нитросоли: $\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right] \text{X}$. Конфигурация стереоизомерных хлоронитросолей вытекает из их отношения к динитросолям. Один ряд хлоро-нитросолей дает при взаимодействии с нитритом натрия количественно кроцеосоль и образуется исключительно из кроцеосоли при действии на нее соляной кислоты. Поэтому его надо считать *trans*-рядом. Изомерный ряд дает с нитритом натрия почти исключительно флавосоль и образуется при действии соляной кислоты на флавосоли. Его нужно рассматривать, как *cis*-ряд.

Ряды соединений, связанные с *cis*- и *trans*-диагалогеносолями

Галогено-изороданатосоли: $\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{NCS} \end{array} \right] \text{X}$. При действии роданистого калия на 1,6-дихлоро- и 1,6-дибромодиетилендиаминкобальтовые соли образуются изомерные хлороизороданато- и изомерные бромозороданатосоли:



Для определения их конфигурации прежде всего принимают во внимание различный цвет этих соединений. Отмечено, что изороданатогруппа изменяет окраску кобальтиаков аналогично аммиаку, хотя и не в такой сильной степени. Окраска кобальтиаков с одной изороданатогруппой $[\text{Co}(\text{NH}_2)_5(\text{NCS})] \text{X}_2$ по сравнению с соответствующими аммиачными соединениями, смещена от желтого цвета к красному, а по сравнению с соответствующими галогеновыми соединениями — от сине-красного и зеленого к красному цвету. Так как один хлоро-изороданаторяд фиолетовый, а другой красный и один бром-изороданаторяд имеет индиго-синюю, а другой сине-красную окраску, то фиолетовые хлоро-изороданатосоли и индиго-синие бром-изороданатосоли отвечают зеленым 1,6-дихлоро- или 1,6-дибромосолям и являются, следовательно, *trans*-соединениями в то время, как красные или сине-красные хлоро- и бром-изороданатосоли отвечают виолеоряду.

Конфигурации изомерных галогено-изороданатосолей, выведенные на основании их окраски, вполне согласуются с различными перегруппировками, изучавшимися на этих соединениях.

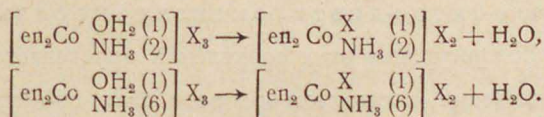
Изороданато-аквосоли: $\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NCS} \\ \text{OH}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_2$. Соли этих стереоизомерных рядов обнаруживают такую же разницу в окраске, как и соли отвечающих им хлоро-изороданаторядов. Соли одного ряда сине-фиолетового цвета и дают при нагревании с соляной кислотой фиолетовые trans-хлоро-изороданатосоли, соли изомерного ряда оранжевые и переходят при нагревании с соляной кислотой в красные cis-хлороизороданатосоли. Сине-фиолетовые изороданатоаквосоли являются таким образом trans-, а оранжево-красные cis-соединениями.

Галогено-аммин-диэтилендиаминкобальтисоли:

$\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_2$. Конфигурацию этих соединений можно вывести из конфигурации галогеноизороданатосолей вследствие того, что trans-хлороизороданато- и trans-бromo-изороданатосоли прекрасно окисляются перекисью водорода до хлороаммино- или bromo-амминосолей, обладающих одинаковой с ними конфигурацией¹⁾. Полученные таким путем trans-галогеноамминовые соли изомерны с соединениями, полученными из trans-дихлоро- и trans-дибромосолей при действии на них аммиака, откуда следует, что последняя реакция сопровождается перегруппировкой.

Акво-аммин-диэтилендиаминкобальтисоли: $\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_3$.

Сtereoизомерные ряды, отвечающие этой структурной формуле, находятся в близкой связи с рядами галогеноамминовых соединений, ибо, при действии на них соляной и бромистоводородной кислоты, они образуют соединения этих последних рядов:



Изомерные акво-амминовые ряды образуют при этом почти количественно соответствующие изомерные ряды хлоро-амминовых- и bromo-амминовых соединений, которые при действии щелочей переводятся опять в соответствующие акво-амминовые ряды.

Диизороданатосоли: $\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NCS} \\ \text{NCS} \end{smallmatrix} \right] \text{X}$. Конфигурацию этих рядов соединений можно определить на основании следующих реакций. Один ряд дает при окислении хлором 1,6-диаммин-диэтилендиаминкобальтисоли, а при окислении азотной кислотой и выпаривании с соляной кислотой 1,6-хлоро-амминовые соли, в то время, как другой ряд при окислении перекисью водорода и выпаривании с соляной кислотой дает 1,2-хлоро-амминовые соли.

Диаммин-диэтилендиаминкобальтисоли: $\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_3$.

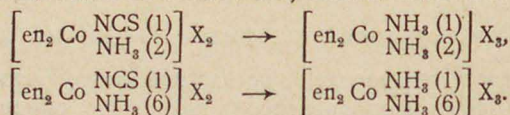
Характерным отличием обоих стереоизомерных диаммин-диэтилендиаминкобальтиядов является различная растворимость их солей. Один ряд дает

¹⁾ Связь металла с азотом при этом остается нетронутой.

очень легко растворимые, другой сравнительно плохо растворимые соли. Конфигурация обоих рядов вытекает из того факта, что при окислении *trans*-дизороданато-диэтилендиаминовых солей перекисью водорода или хлором образуется ряд плохо растворимых солей. Плохо растворимые соли принадлежат, таким образом, к *trans*-, легко растворимые — к *cis*-ряду.

Изороданато-амин-диэтилендиаминкобальтисоли:

$\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NCS} \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_2$. Конфигурацию изороданато-аминовых солей можно легко определить, так как эти соли при окислении перекисью водорода образуют соответствующие диаминовые соли, обладающие той же конфигурацией:



Конфигурация изороданато-аминовых солей подтверждается тем, что при удалении остатка родана концентрированной азотной кислотой и последующем выпаривании с соляной кислотой образуются соответствующие стереоизомерные хлороамминовые ряды.

Нитроаммин-диэтилендиаминкобальтисоли: $\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_2$.

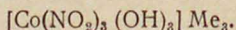
Конфигурация нитро-аммин-диэтилендиаминовых солей вытекает, во-первых, из генетической связи обоих изомерных рядов с изомерными аквоамминовыми рядами и, во-вторых, из того, что изомерные нитроамминовые соли при кипячении их с концентрированной соляной кислотой переходят в изомерные хлороамминовые соли.

Изороданато-нитро-диэтилендиаминкобальтисоли:

$\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NCS} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{X}$. Конфигурация этих соединений определяется из того, что один ряд при окислении перекисью водорода дает *cis*-нитро-амминдиэтилендиаминсоли. Этот ряд является, таким образом, *cis*-рядом, а изомерный ему ряд — *trans*-рядом. С этим согласуется тот факт, что при нагревании соединений, являющихся 1,2-изороданатонитросолями, с HCl образуется 1,2-хлороизороданатохлорид.

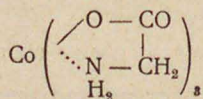
Соединения типа $[\text{CoR}_3\text{R}_3']$. В настоящее время известны два ряда соединений с комплексными радикалами $[\text{CoR}_3\text{R}_3']$, встречающиеся в виде *cis*- и *trans*-изомеров:

1. Тринитротригидроксокобальтаты¹⁾. Они отвечают общей формуле:



Определений конфигураций еще не производилось.

2. Кобальтигликоколь. По Г. Лею и Г. Винклеру²⁾ соединение



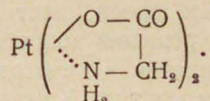
существует в двух стереоизомерных формах.

¹⁾ A. Rosenheim и A. Garfunkel, B. 44, 1865 (1911).

²⁾ H. Ley и H. Winkler, B. 42, 3894 (1909).

Одна форма кристаллизуется с двумя молекулами воды в виде фиолетовых, почти черных, больших ромбических кристаллов. Вторая, более трудно растворимая форма, содержит только одну молекулу воды и образует синекрасные иглы. Различие между обоими изомерами сохраняется и в растворе и может быть доказано оптически.

[В самое последнее время обнаружена геометрическая изомерия у спирановых соединений двухвалентной платины состава:

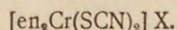


Подробности см. в доп. главе о стереохимии комплексных соединений. Б. П.].

б) Соединения хрома

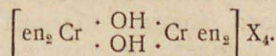
Cis-trans-изомерные соединения хрома были впервые найдены и исследованы охарактеризованы П. Пфейффером ¹⁾ и его сотрудниками в ряду диэтилендиаминовых соединений. Впоследствии А. Вернер ²⁾ обнаружил подобную же изомерию у диоксалатохроматов.

Диэтилендиаминхромисоли. Если действовать этилендиамином на хромироданид калия, то образуются одновременно два изомерных диро-данатоэтилендиаминхромороданида, $[\text{en}_2 \text{Cr} (\text{SCN})_2]$ SCN, которые путем реакций двойного обмена могут быть переведены в изомерные соли формулы:

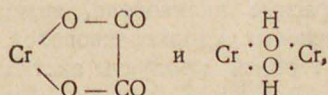


Эти изомерные диро-данатосоли настолько прочны, что при замене родановых остатков, находящихся внутри комплекса, атомами хлора, изомерия сохраняется; изомерия не исчезает и тогда, когда мы в изомерных ди-хлоросолях, $[\text{en}_2 \text{CrCl}_2] \text{X}$, оттесняем атомы хлора от атомов хрома молекулами воды, то есть когда мы переходим к диаквосолям, $[\text{en}_2 \text{Cr} (\text{OH}_2)_2] \text{X}_2$. Изомерные диаквосоли можно в свою очередь перевести обратимым путем в изомерные гидроксоаквосоли, $[\text{en}_2 \text{Cr} (\text{OH}_2)(\text{OH})] \text{X}_2$, и в изомерные дибромосоли, $[\text{en}_2 \text{CrBr}_2] \text{X}$, так что мы имеем дело с целой системой стереоизомерных солей хрома.

Конфигурации стереоизомерных солей хрома определяются на основании генетической связи диацидосолей с оксалатосолями, $[\text{en}_2 \text{Cr} (\text{C}_2\text{O}_4)] \text{X}$, и диоловыми солями



Так как оксалатосоли и диоловые соли, в состав которых входят циклы



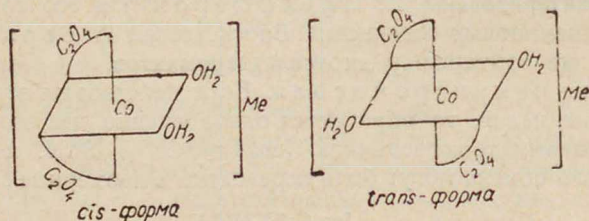
¹⁾ P. Pfeiffer, B. 37, 4255 (1904); Z. a. Ch. 56, 261, 279 (1907); 58, 228, 272, 297, 317 (1908); P. Pfeiffer и A. Trieschmann, A. 342, 283 (1905).

²⁾ A. Werner, W. J. Bowis, A. Hoblik, H. Schwarz и H. Surber, A. 406, 261 (1914).

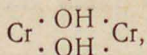
несомненно обладают *cis*-строением, то таким же строением должны обладать и те диацидосоли, которые находятся с ними в бесспорной генетической связи. Таковыми являются *фиолетовые* дихлоро- и *фиолетовые* дибромосоли, так что их нужно отнести к *cis*-, а изомерные зеленые соли — к *trans*-соединениям. Так как изомерные дихлоросоли непосредственно связаны с остальными рядами солей, то тем самым конфигурация этих соединений также является установленной. Нижеследующая таблица (стр. 341), содержащая формулы строения отдельных солей, дает в сокращенной и наглядной форме наиболее важные для решения вопроса о конфигурации экспериментально-установленные соотношения и переходы.

Диоксаладохромиаты. Красные двойные оксалаты хрома, $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Me}, n\text{H}_2\text{O}$, которые, согласно их строению, должны рассматриваться как диаквадиоксаладохромиаты, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Me}$, существуют в двух модификациях, из которых одна окрашена в розово-красный, а другая характеризуется фиолетовым оттенком.

Конфигурация их нижеследующая:

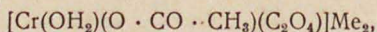


Определение конфигурации было произведено Вернером следующим образом: розово-красные соли, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Me}$, дают со щелочами *коричневые* гидроксоаквосоли, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Me}_2$, в то время как фиолетовые соли переходят в изомерные *зеленые* гидроксоаквосоли. Из обоих изомерных гидроксосоединений лишь зеленые соли легко переводятся в диолдихромовые соли, $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr} \cdot \text{OH} : \text{OH} : \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Me}_4$, путем отщепления воды. Но так как диоловые соли (см. выше), содержащие цикл:

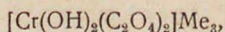


несомненно обладают *cis*-конфигурацией, то такой же конфигурацией должны обладать и образующиеся из них зеленые гидроксоаквосоли, а изомерные им коричневые соли должны обладать конфигурацией *trans*. Из этого следует далее, что фиолетовые диаквосоли, являющиеся исходным веществом при получении зеленых гидроксоаквосолей, обладают *cis*-конфигурацией, а розово-красные диаквосоли, являющиеся исходным веществом при получении коричневых гидроксоаквосолей, — *trans*-конфигурацией.

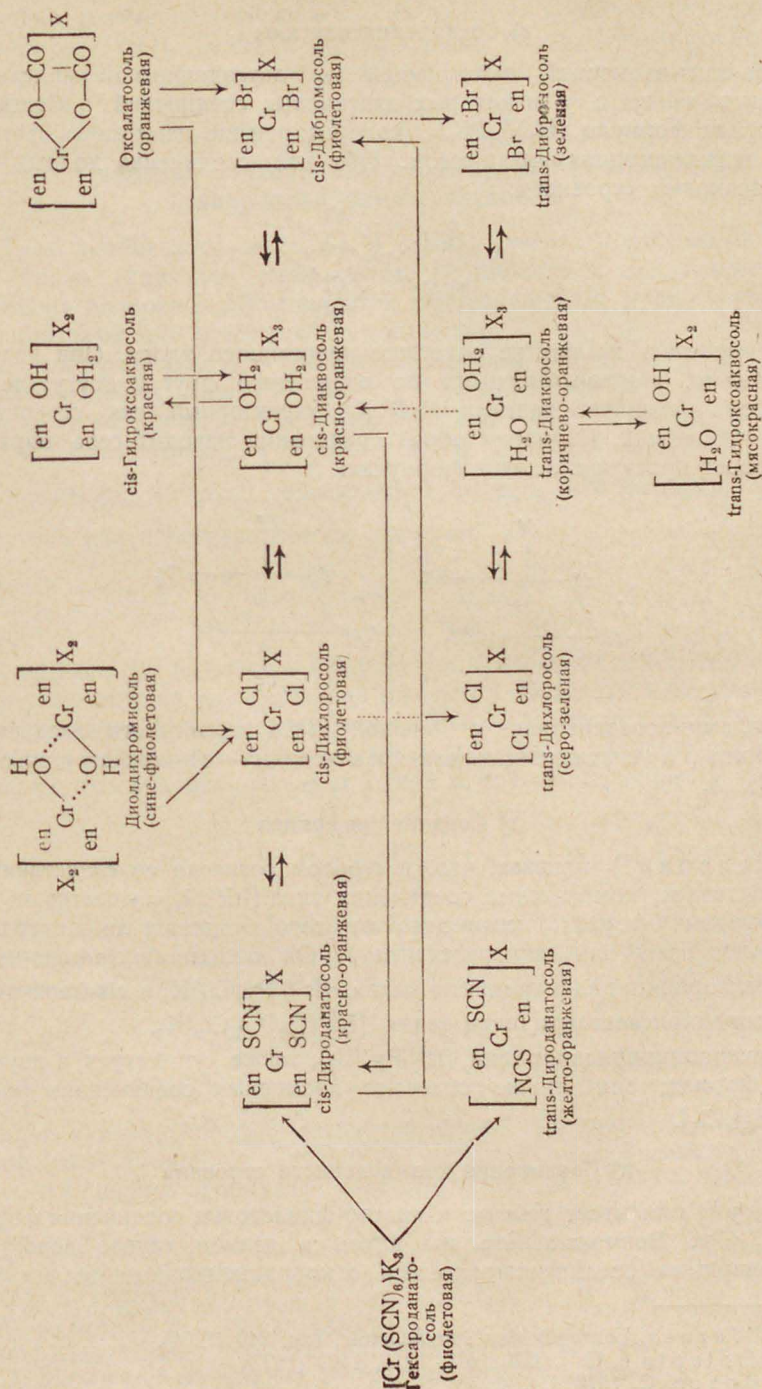
В полном согласии с теорией, продукты ацетилирования гидроксоаквосолей — ацетатоаквосоли,



а также дигидроксоли,

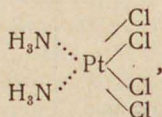


тоже существуют в виде двух стереоизомерных рядов.

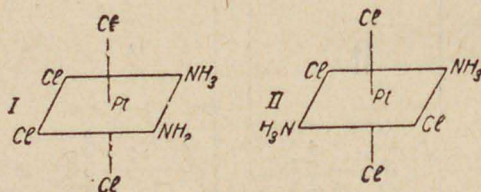


в) Соединения платины

С *cis-trans*-изомерией, вытекающей из октаэдрической модели, мы встречаемся также и у некоторых платиновых соединений ¹⁾. Существует два хлорида формулы $(\text{H}_3\text{N})_2\text{PtCl}_4$, которые раньше назывались платинамин- и платинсемидиаминахлоридом. Оба эти соединения должны обладать одинаковым строением:



так как ни одно из них не содержит ионогенного хлора. Они являются, следовательно, стереоизомерными по отношению друг к другу; действительно, они содержат радикал $\text{MeR}'_2\text{R}_4$, характерный для *cis-trans*-изомерных соединений. Изомерия обоих соединений находит себе выражение в следующих пространственных формулах:



Платинаминсоединениям, с большой долей вероятности, следует приписать *trans*-, а платинсемидиаминахлоридам — *cis*-конфигурацию [(см. стр. 398). А. Г.].

г) Соединения иридия

М. Делепин ²⁾ показал, что, в строгом согласии со следствиями из теории октаэдра, комплексные соединения типа $[\text{IrR}'_2\text{R}_4]$ существуют в *cis-trans*-изомерных формах, независимо от того, является ли центральный атом иридия трех- или четырехвалентным. Он описывает *cis-trans*-изомерные тетрахлородипиридиныридиаты калия, $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Py}_2\text{Cl}_4]\text{K}$, и *cis-trans*-изомерные дихлородиоксалатоиридиаты калия, $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]\text{K}_3$.

Тетрахлородипиридиныридий, $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Py}_2\text{Cl}_4]$, также существует в двух изомерных формах; они вполне отвечают изомерным соединениям платины $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

д) Соединения невыясненного строения

Спаку ³⁾ описывает желтые и красно-фиолетовые соединения формулы $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{Py}$. Возможно, что мы имеем в данном случае дело с *cis-trans*-изомерными соединениями железа с координационным числом 6.

¹⁾ А. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, стр. 349 (1904).

²⁾ М. Délepine, С. г. 175, 1075, 1211, 1409 (1922).

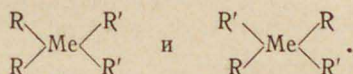
³⁾ Г. Спаку, С. 1916, I, 404.

Подобная изомерия наблюдается также и у кобальтобромидтетрапиридина, $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{Py}$ ¹⁾ (синие и светлорозовые соли). Описанная И. Зандом²⁾ изомерия кобальтороданидтетрапиридина, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{Py}$, не подтвердилась³⁾.

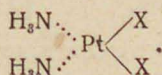
2. Соединения с центральными атомами, обладающими координационным числом 4

Как уже указывалось выше, мы в неорганических комплексных соединениях, кроме радикалов MeR_6 , часто встречаемся с радикалами MeR_4 . Для решения вопроса о строении этих радикалов MeR_4 проще всего разобрав наблюдающиеся у них явления изомерии.

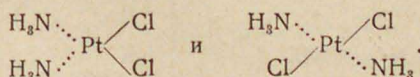
При симметрическом пространственном расположении (тетраэдрическом) изомерия возможна лишь в том случае, когда все четыре группы R отличны друг от друга. Но если мы предположим, что четыре группы R, соединенные с центральным атомом, лежат в одной плоскости, то для случая, когда две из групп тождественны, то есть для радикалов $\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{R}'_2 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$, мы получаем две пространственных формулы:



Эта, вытекающая из плоской конфигурации, изомерия действительно была найдена у соединений двухвалентной платины⁴⁾. Действительно, существуют два ряда изомерных платиновых соединений общей формулы $(\text{H}_3\text{N})_2\text{PtX}_2$ ⁵⁾. Способ получения, а также химические и физические свойства обоих рядов показывают, что оба они отвечают одной и той же структурной формуле:



Эти оба ряда соединений назывались раньше платозаммин- и платосемидиаминовыми солями; изомерия, например, хлоридов этого ряда может быть изображена следующими пространственными формулами:



Аналогия этих пространственно-изомерных хлоридов с cis-trans-изомерными этиленовыми соединениями выступает совершенно отчетливо, потому что первая формула соответствует cis-, а вторая — trans-соединению.

¹⁾ W. Biltz и B. Fetkenheuer, Z. a. Ch. **89**, 126 (1914).

²⁾ J. Sand, B. **36**, 1436 (1903).

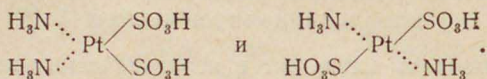
³⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. **58**, 433 (1908).

⁴⁾ Вероятно, также и у соединений двухвалентного кобальта.

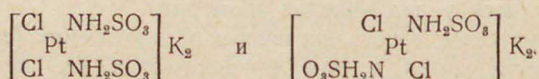
⁵⁾ A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, стр. 338 (1904).

Вопрос об определении строения cis-trans- изомерных комплексных платосолей разобран в „Руководстве по стереохимии“ Вернера. Мы ограничимся лишь перечислением некоторых важнейших случаев изомерии этого рода.

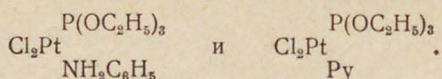
При замещении атомов хлора в cis- и trans- дихлородиаммин-платине остатками сернистой кислоты образуются соединения:



Весьма интересны полученные Г. Кирмрейтером¹⁾ изомерные соли калия:

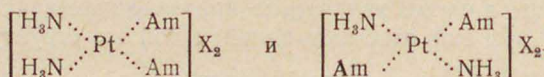


Подобные же случаи изомерии были обнаружены также у фосфин-, алкилсульфид- и алкиселенидплатосоединений, а также и у найденных А. Розенгеймом и В. Леви²⁾ изомерных анилиновых и пиридиновых соединений, полученных из фосфортрихлоридплатохлорида:



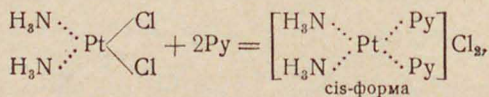
Cis-trans- изомерия найдена также и у другой группы аммиачных платосоединений, а именно у тетраминплатосолей.

Изомерные соли отвечают в данном случае следующим координационным формулам:

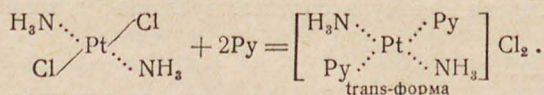


Они образуются из cis- и trans-диацилдиамминплатины при внедрении двух молекул амина, вступающих на места, занятые в исходном соединении кислотными остатками.

При действии пиридина на cis-соединение (платосемидиамминхлорид) образуется модификация, в которой молекулы пиридина стоят рядом³⁾:



trans-соединение (платозамминхлорид) образует в этих условиях изомерную соль, в которой молекулы пиридина расположены по диагонали:



¹⁾ H. Kirmreuther, B. 44, 3115 (1911).

²⁾ A. Rosenheim и W. Levy, Z. a. Ch. 43, 34 (1905).

³⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] 33, 510 (1886).

Число cis-trans-изомерных тетраминплатосоединений в настоящее время уже весьма велико, потому что известно не менее девяти изомерных рядов солей, например, изомерные дипиридиндиамминплатосоли, изомерные дианилиндиамминплатосоли, изомерные диэтиламиндиамминплатосоли и т. д.¹⁾

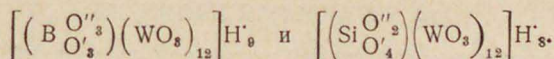
Чрезвычайно интересный случай изомерии той же категории был найден Л. Рамбергом²⁾. Платоэтилтиогликолат существует в виде бесцветного и желтого соединения. Бесцветная форма превращается в желтую при действии света на ее водный раствор.

По Бильцу и Феткенгейеру³⁾ у диамминсоединений галогенидов кобальта $\text{CoX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ наблюдается изомерия, которая, по аналогии с изомерией соответствующих соединений платины, также должна считаться cis-trans-изомерией.

[Современное положение вопроса о строении комплексных соединений с координационным числом 4, в связи с наблюдающимися у них случаями изомерии, подробно разобрано в дополнительной главе о стереохимии комплексных соединений. Б. П.].

3. Cis-trans-изомерные гетерополикислоты

К cis-trans-изомерным соединениям принадлежат, по всей вероятности, также изомерные формы бор-12-вольфрамовой кислоты⁴⁾, $[\text{BO}_6(\text{WO}_3)_{12}]\text{H}_9$, и кремний-12-вольфрамовой кислоты⁴⁾, $[\text{SiO}_6(\text{WO}_3)_{12}]\text{H}_8$, которым П. Пфейфер⁵⁾ приписывает следующие формулы строения:



Согласно этим формулам, центральные атомы (бор или кремний) окружены в первой сфере шестью ионами кислорода, из которых часть несет один, а часть — два отрицательных заряда. Вокруг этих атомных групп (BO_6) и (SiO_6) расположены далее 12 молекул WO_3 , во внешней же сфере находятся девять или восемь ионов водорода.

Если мы будем исходить из весьма вероятного предположения, что в этих гетерополикислотах шесть кислородных ионов расположены вокруг центрального атома в углах октаэдра, то наблюдаемое явление изомерии объяснится крайне просто. Изомерные борно-вольфрамовые и кремне-вольфрамовые кислоты являются тогда такими же cis-trans-изомерами, как и изомерные кобальтиаки формул $[\text{CoA}_3\text{B}_3]$ и $[\text{CoA}_4\text{B}_2]$. Это иллюстрируется

¹⁾ Эти изомерные ряды сопоставлены в книге Вернера: *Lehrbuch der Stereochemie*, стр. 342.

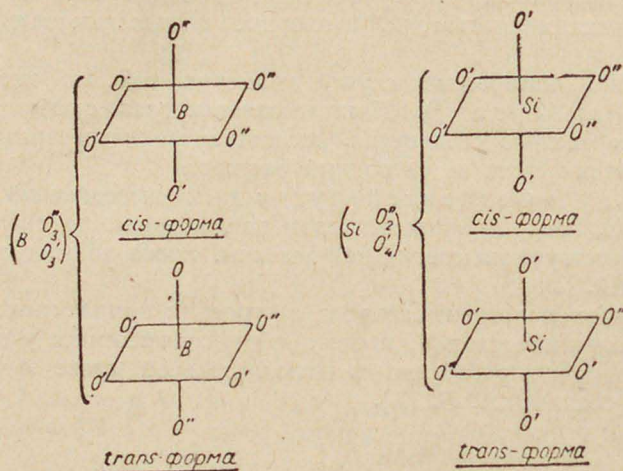
²⁾ L. Ramberg, B. 43, 580 (1910).

³⁾ W. Biltz и B. Fetkenheuer, Z. a. Ch. 89, 128 (1914).

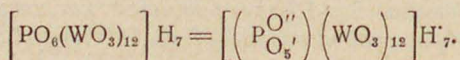
⁴⁾ C. Marignac, A. ch. (4) 3, 5 (1864); A. Rosenheim и J. Jaenicke, Z. a. Ch. 101, 235 (1918).

⁵⁾ P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 105, 30 (1918).

следующими формулами строения комплексных радикалов $[\text{BO}_3''\text{O}_3']$ и $[\text{SiO}_2''\text{O}_4']$.

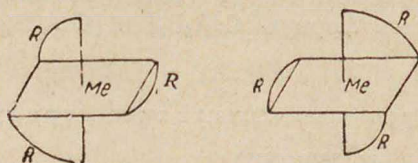


С предложенной теорией прекрасно согласуется факт отсутствия изомерии у фосфор-12-вольфрамовой кислоты:



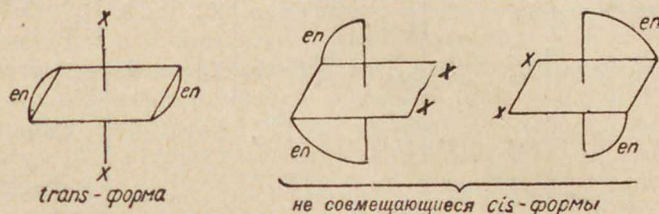
ж) ЗЕРКАЛЬНАЯ ИЗОМЕРИЯ

Согласно октаэдрической схеме, целый ряд соединений должен обладать формулами строения, не совпадающими со своими зеркальными изображениями, так что можно ожидать появления оптически деятельных форм. С простейшими случаями этого рода мы встречаемся прежде всего у соединений с комплексными радикалами $[\text{MeR}_3]$, где R координационно двухвалентный остаток, т. е. занимающий два координационных места у центрального атома. К таким соединениям принадлежат, между прочим, триэтилендиаминкобальтосоли, $[\text{Co en}_3]\text{X}_3$, и триоксалатохроматы, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_3$. На возможность получения их в активных формах указывают следующие пространственные формулы, которые относятся друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению:



Оптическая деятельность может, однако, возникнуть и у диацидо-тетраминных солей и в простейшем случае тогда, когда в построении комплексного радикала принимают участие две этилендиаминовых молекулы,

т. е. в том случае, когда мы имеем дело с соединениями состава $[\text{en}_2\text{CoX}_2]\text{X}$ или же $[\text{en}_2\text{CrX}_2]\text{X}$ и т. д. Но эти соединения встречаются, как мы уже видели выше, в виде *cis*-и *trans*-изомеров. *Trans*-форма не может обладать оптической деятельностью в виду наличия у нее плоскости симметрии, а не симметрично построенная *cis*-форма должна расщепляться на оптически деятельные антиподы:



Свойства *cis-trans*-изомерных диацетилдиэтилендиаминовых солей вполне совпадают с вышеприведенными теоретическими выводами. Этот результат делает абсолютно достоверными выведенные из совершенно других соображений (см. выше) формулы строения *cis-trans*-изомерных солей кобальта и хрома. Оставляя пока в стороне другие случаи оптической деятельности солей металлов, мы систематизируем те ряды соединений, для которых в настоящее время установлено наличие зеркальной изомерии. Как легко видеть, в состав всех этих соединений входят комплексные радикалы, компоненты которых занимают шесть координационных мест центрального атома, и, следовательно, формулы строения этих соединений должны выводиться из октаэдрической схемы. Не все приведенные активные ряды получены расщеплением на оптические антиподы, многие из них получены из других активных рядов с помощью реакций двойного обмена¹⁾.

Соединения типа $[\text{Me en}_3]\text{X}_n$ и $[\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_3$.

- | | | |
|---|---|---|
| 1. $[\text{Co en}_3]\text{X}_3$, | 2. $[\text{Co tr}_3]\text{X}_3^{2)}$, | 3. $[\text{Cr en}_3]\text{X}_3$, |
| 4. $[\text{Rh en}_3]\text{X}_3$, | 5. $[\text{Fe Dip}_3]\text{X}_3^{2)}$, | 6. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_3$, |
| 7. $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_3$, | 8. $\left[\text{Cr} \begin{pmatrix} \text{O} \cdot \text{CO} \\ \text{O} \cdot \text{CO} \end{pmatrix} \text{CH}_2 \right]_3 \text{Me}_3$, | |
| 9. $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_3$, | 10. $\left[\text{Rh} \begin{pmatrix} \text{O} \cdot \text{CO} \\ \text{O} \cdot \text{CO} \end{pmatrix} \text{CH}_2 \right]_3 \text{Me}_3$, | |
| 11. $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_3$, | 12. $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_3$, | |
| 13. $\left[\text{Co} \begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{pmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right]_3 \text{X}_6$. | | |

Соединения типа $[\text{A}_2\text{Me en}_3]\text{X}_n$.

- | | | |
|--|--|--|
| 1. $\left[\begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$, | 2. $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$, | 3. $\left[\text{OC} \begin{smallmatrix} \diagup & \diagdown \\ \diagdown & \diagup \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$, |
|--|--|--|

¹⁾ Способы расщепления неактивных неорганических соединений аналогичны способам, применяемым в органической химии.

²⁾ tr = триметилендиамин.

³⁾ Dip = α, α' - дипиридил.

4. $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_3\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_3$, 5. $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Cr en}_2 \right] \text{X}$, 6. $[\text{tr. Co en}_2] \text{X}_3$,
 7. $[\text{C}_2\text{O}_4 \text{Co en}_2] \text{X}$, 8. $[(\text{NO}_2)_2 \text{Co pn}_2] \text{X}$, 9. $\left[\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \text{Co en} \right] \text{X}$.

Соединения типа $\left[\begin{smallmatrix} \text{A} \\ \text{B} \end{smallmatrix} \text{Me en}_2 \right] \text{X}_n$.

1. $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_3$, 2. $\left[\text{HO} \cdot \begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_3\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_3$, 3. $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{H}_3\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$,
 4. $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{H}_3\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$, 5. $\left[\text{HO} \cdot \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{H}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$, 6. $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$,
 7. $\left[\begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$, 8. $\left[\begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$, 9. $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$,
 10. $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$, 11. $\left[\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{O}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$, 12. $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{SCN} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$,
 13. $\left[\begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{SCN} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$, 14. [Ацетилацетон Co en₂] X₂,
 15. [Пропионилацетон Co en₂] X₂, 16. $\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} : \text{Co en}_2 \right] \text{X}_4$,
 17. $\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} : \text{Co en}_2 \right] \text{X}_4$, 18. $\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} : \text{Co en}_2 \right] \text{X}_4$,
 19. $\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{NH} \\ \text{HBr} \end{smallmatrix} : \text{Co en}_2 \right] \text{Br}_3$, 20. $\left[\text{en}_2 \text{Co} : \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} : \text{Co en}_2 \right] \text{X}_8$.

Соединения типа $[\text{A}_2 \text{Me} (\text{NH}_3)_2 \text{en}] \text{X}_n$.

$[\text{Cl}_2 \text{Co} (\text{NH}_3)_2 \text{en}] \text{X}$.

Нам известны в общей сложности 43 ряда соединений, полученных в активных формах. Они производятся от пяти металлов: кобальта, хрома, железа, родия и иридия. Об активных солях платины см. Дополнение.

[В настоящее время число оптически активных соединений чрезвычайно сильно возросло. Оптическая деятельность найдена у комплексных соединений Al, Cu, Ni, Ru, Pt^{III}. Подробности см. в доп. главе о стереохимии комплексных соединений. Б. П.]

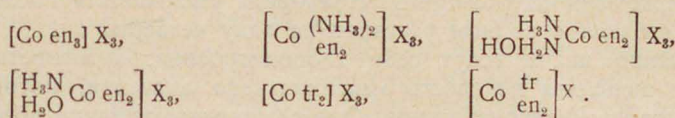
1. Краткая характеристика важнейших зеркально-изомерных соединений металлов

а) Соединения кобальта¹⁾

У кобальта были получены активные соединения гексаминового, ацидопентаминового, диацитотетраминового и гексацидо-ряда, а также активные соединения с двумя асимметрическими атомами кобальта.

¹⁾ А. Werner, B. 44, 1887, 2445, 3272, 3279 (1911); 45, 121, 3281, 3287, 3294 (1912); 46, 3229, 3674 (1913); 47, 1961, 2171, 3087 (1914); Helv. Chim. Acta 1, 5 (1918).

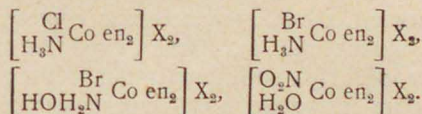
Гексаминовые ряды. В настоящее время в оптически деятельной форме получены следующие ряды гексаминовых солей:



Вращение бромида триэтилендиаминкобальтиряда $[\alpha]_D = 117^\circ$, $[M]_D = 600^\circ$; почти такое же сильное вращение наблюдается у аммингидроксил-амин-диэтилендиаминкобальтиряда. Удельное вращение бромида в $1/4$ процентном растворе $[\alpha]_D = 112^\circ$, что отвечает молекулярному вращению $[M]_D = 545^\circ$. Три- [триметилендиамин]- кобальтиряд обладает молекулярным вращением $[M]_D = 550^\circ$ ($[\alpha]_D$ иодида $= 74^\circ$), вращение иодида диэтилендиамин-триметилендиаминряда $[\alpha]_D = 85^\circ$, $[M]_D = 622^\circ$. Диамин-диэтилендиаминкобальтиряд обладает наиболее слабым вращением:

для бромида $[\alpha]_D = 38^\circ$, $[M]_D = 172^\circ$.

Моноацидоряды. В настоящее время в оптически активной форме получены следующие ацидопентаминовые ряды:

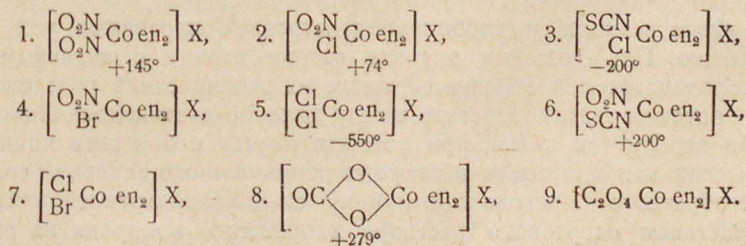


В водном растворе соли первого и второго ряда очень медленно превращаются в акво-аммин-диэтилендиаминовые соли, не рацемизуясь при этом; при действии азотнокислого серебра из бромо-амминового ряда образуется активный акво-амминовый ряд, который этим путем может быть получен в чистом виде. В среднем вращение солей этих рядов в $0,5\%$ -ном растворе $[\alpha]_D = 64^\circ$ и $[M]_D = 392^\circ$.

При получении акво-амминового ряда взаимодействием бромо-амминовых солей с концентрированной щелочью наступает полная рацемизация. Возможно, что этот случай может послужить исходным пунктом для экспериментальной разработки проблемы Вальденовского обращения.

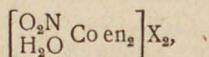
Очень интересно отношение бромо-амминового ряда к жидкому аммиаку. При этом образуются оба стереоизомерных ряда диамин-диэтилендиаминкобальтисолей, при чем, как того требует теория, trans-изомер оптически неактивен, cis-изомер активен.

Диацидоряды. Из активных диацидо-диэтилендиаминкобальтисолей надо прежде всего упомянуть следующие:



Динитросоли вполне устойчивы и даже при долгом стоянии в водном растворе не изменяют величины вращения. В противоположность этому, величина вращения нитроизороданатохлорида уменьшается после четырехмесячного стояния в водном растворе на одну четверть.

Совершенно иначе ведут себя хлоронитросоли, активность которых быстро увеличивается до своего максимального значения, которое почти вдвое больше, чем первоначальное. Они обнаруживают таким образом явление мутаротации, причину которой легко установить следующим образом. Ряд солей, показывающих более сильное вращение, можно выделить в виде полииодида. Это *cis*-нитроакворяд:

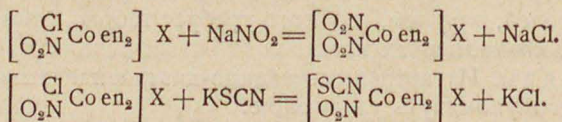


в водном растворе быстро претерпевающий ауторацемизацию, так что вращательная способность опять уменьшается и, наконец, примерно через 2 дня исчезает совершенно.

Совершенно иначе ведут себя дихлоро-диэтилендиаминкобальтисоли в водном растворе. Очень большая вращательная способность, которой они обладают вначале, быстро уменьшается и через несколько часов совершенно пропадает. Здесь мы имеем, следовательно, дело с чистой ауторацемизацией.

Очень интересно поведение активных карбонатодиэтилендиаминовых солей в водном растворе. При обыкновенной температуре вращательная способность их почти не меняется, при нагревании же начинается рацемизация, и при температуре в 90° активность через некоторое время совершенно исчезает. При этой рацемизации образуется неактивная карбонатосоль, промежуточного же образования аквосолей доказать не удастся. Поэтому этот процесс рацемизации вполне аналогичен наблюдаемому в органической химии явлению ауторацемизации.

При реакциях обмена, в которых принимают участие кислотные группы асимметрического комплексного радикала, с полной ясностью обнаруживается различие между отдельными активными кобальтиаками. Хлоронитросоединения при реакциях обмена не обнаруживают заметной рацемизации. Например, при действии нитрита натрия могли быть получены активные динитродиэтилендиаминкобальтисоли, а при действии роданида калия — активные нитро-изороданатосоли:

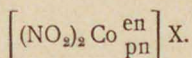


Подобные реакции у хлоризороданатосолей протекают уже гораздо менее гладко. При действии нитрита натрия наряду с активным рядом нитроизороданатосолей образуется также их рацемический ряд; еще более сложно протекает взаимодействие между дихлоро-диэтилендиаминкобальтисолями и карбонатом калия, при котором наряду с большим количеством рацемической карбонатосоли образуется лишь немного активной соли. При попытке обратного перехода к активному *cis*-дихлородиэтилендиаминовому ряду действием спиртового раствора хлористого водорода на активный

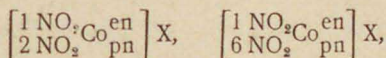
карбонатодиэтилендиаминкобальтихлорид, была получена только неактивная *cis*-дихлоросоль.

Аналогично этому при действии слабых минеральных кислот на активный карбонатохлорид получается, вместо активной, неактивная диакводиетилендиаминовая соль. Все эти факты с полной ясностью указывают на то, что внутримолекулярные перемещения в асимметрически построенных радикалах этих оптических изомеров при известных условиях происходят чрезвычайно легко.

Особенно интересные случаи изомерии наблюдаются у динитро-этилендиамин-пропилендиаминкобальтисолей:

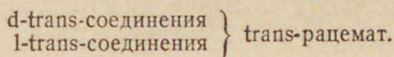


В виду того, что они являются диацидосолями, они должны существовать в виде *cis*- и *trans*-изомеров:

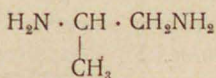


что в действительности и имеет место. *Cis*-соединения носят название флаво-, а *trans*-соединения — кроцеосолей.

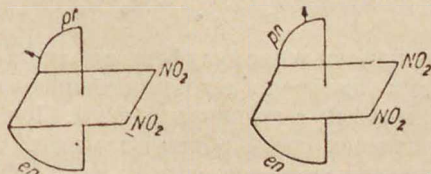
Так как *trans*-изомер может содержать как *d*- так и *l*-пропилендиамин, то получают два оптически активных кроцеоряда:



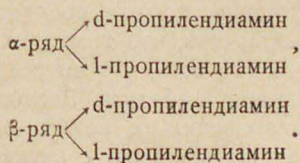
Для *cis*-соединения должны существовать две формы, различие между которыми сводится к различному положению метильной группы пропилендиамина



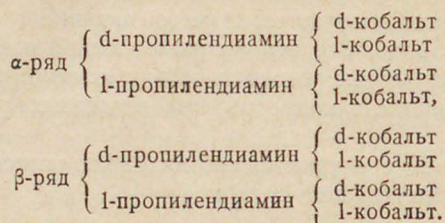
в комплексном радикале. Эти два ряда называются α - и β -флаворядом (стрелка показывает положение метильной группы):



Но так как в состав флавосоединений может входить как *d*-, так и *l*-пропилендиамин, то мы приходим к следующим возможным случаям изомерии:

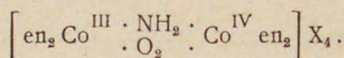


Каждый флаворяд может, однако, по отношению к кобальту существовать в виде двух зеркальных изомеров, так что возможны следующие случаи изомерии:

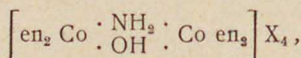


Все восемь оптических изомеров флаворяда, а также и соответствующие рацематы действительно получены.

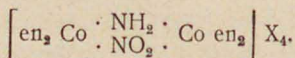
Многоядерные соединения. Многоядерные кобальтиаки также удалось получить в оптически активном виде, например, тетраэтилендиамин- μ -амино-пероксо-кобальтикобальтесоли, которым отвечает следующая формула:



Этот ряд солей был разложен на оптические изомеры с помощью бромкамферсульфоната, при чем изомеры эти отличаются необычайно большой вращательной способностью. Удельное вращение бромида 824° , что отвечает молекулярному вращению в 6723° . При восстановлении активных солей образуются активные тетраэтилендиамин- μ -амино-ол-дикоальтисоли,

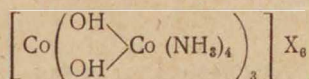


вращательная способность которых значительно меньше, чем вращательная способность солей пероксоряда. Удельное вращение иодида -110° , что отвечает молекулярному вращению в 988° . Еще более интересные результаты дало исследование тетраэтилендиамин- μ -амино- μ -нитро-дикоальтиряда:



При расщеплении с помощью бромкамферсульфоната были получены правовращающий ряд, недеятельный ряд и левовращающий ряд, по своей вращательной способности одинаковый с правовращающим. При соединении левовращающих и правовращающих солей образуются рацематы, отличающиеся от солей только что упомянутого недеятельного ряда. Мы имеем, таким образом, случай аналогичный изомерии винных кислот. Существуют правовращающая и левовращающая формы, которые в эквимолекулярной смеси образуют форму, аналогичную виноградной кислоте. Наряду с ними существует недеятельный нерасщепляемый ряд, соответствующий мезовинной кислоте. Из этого следует заключить, что тетраэтилендиамин- μ -амино- μ -нитро-соли построены симметрично, то есть, что нитрогруппа одинаковым образом соединена с обоими атомами кобальта. Заслуживает внимания тот факт, что активные соли при выпаривании их водных растворов переходят в мезосоли, что также указывает на аналогию с активными винными кислотами,

которые, как известно, при нагревании в водном растворе до 200° дают мезовинную кислоту. Обращает на себя внимание тот факт, что чисто неорганические комплексные соединения



также могут быть получены в активных формах.

б) Соединения хрома ¹⁾

До сих пор были получены четыре ряда активных соединений хрома: триэтилендиаминхромисоли ¹⁾, *cis*-дихлоро-диэтилендиаминхромисоли ¹⁾, триоксалатхроматы ¹⁾ и трималонато-хроматы ²⁾.

Активные дихлоро-диэтилендиаминхромисоли в водном растворе неустойчивы, так же как и соответствующие кобальтисоли. Большая вращательная способность, равная в среднем 500—600° (молекулярная) уменьшается чрезвычайно быстро; через некоторое время растворы становятся совершенно недеятельными. Значительно более устойчивы активные триэтилендиаминхромисоли. Их активность в водном растворе на холоду в среднем равняется 340° (молекулярная) и при долгом стоянии не изменяется. Глубокие изменения происходят с этими солями лишь при выпаривании.

Активные оксалаты хрома, $[\text{Cr} (\text{C}_2\text{O}_4)_3] \text{Me}_3$, представляют интерес, с одной стороны, в том отношении, что они не содержат азота, а с другой стороны потому, что они обладают чрезвычайно большой вращательной способностью. В водном растворе их вращательная способность быстро уменьшается и через некоторое время исчезает совершенно. Активные малонаты хрома имеют большое сходство с активными оксалатами.

в) Соединения железа ³⁾

Ф. Б. Лау получил три- α -дипиридилферросоли, заслуживающие особого внимания в том отношении, что они своей интенсивной окраской и замаскированным состоянием железа напоминают красящее вещество крови. Удалось получить левовращающий изомер этого три- α -дипиридилферросоля. Удельное вращение колеблется около 500°, что соответствует молекулярному вращению около 4000° (бромид). В твердом состоянии соли сохраняют свою активность неограниченно долгое время, в водном растворе активность их исчезает очень быстро. Уже через полчаса величина вращения уменьшается наполовину, после многочасового стояния растворы делаются совершенно недеятельными. Этот процесс рацемизации, по всей вероятности, следует объяснить происходящим в водном растворе частичным отщеплением α -дипиридила, находящегося в равновесии с продуктом разложения и неразложившей три- α -дипиридилферросолью. Эти результаты показывают, что активность проявляется также и у таких соединений, у которых этилендиамин замещен другими группами, занимающими два координационных места.

¹⁾ A. Werner, B. 44, 3132 (1911); 45, 865, 3061 (1912).

²⁾ J. J. Woldendorp, C. 1920, I, 199.

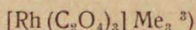
³⁾ A. Werner, B. 45, 433 (1912).

Далее, этим доказывается, что зеркальная изомерия может встречаться и у координационных соединений двухвалентных металлов.

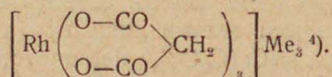
В последнее время В. Томасу¹⁾ удалось расщепить и двойные оксалаты железа, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_3$.

г) Соединения родия

Ряд триэтилендиаминродисолей²⁾ можно расщепить на оптические антиподы осаждением концентрированного раствора хлорида этого ряда камфернитроновокислым натрием. Это расщепление происходит еще значительно легче с помощью хлоридов винной кислоты. Удельное вращение солей колеблется между 70 и 80°, что соответствует молекулярному вращению в 300°. Родий отличается от кобальта и хрома в следующем отношении. Соединения кобальта образуют при расщеплении труднорастворимый хлорид-d-тарtrat, а соединения хрома — труднорастворимый камфернитронат правовращающих форм, соответствующие же соединения родия заключают левовращающие формы. В последнее время удалось расщепить также и триоксалатородиаты



и трималонатородиаты:



д) Соединения иридия

В ряду соединений иридия к настоящему времени получены в активных формах двойные оксалаты, $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_3^5)$, и cis-дихлородиоксалатосоли $[\text{IrCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Me}_3^6)$.

2. Связь между оптической деятельностью, конфигурацией и строением (А. Вернер)

Так как в состав большинства рядов активных неорганических соединений входит структурно однотипный комплекс (Me en_3) , который может существовать в двух зеркальных формах, то возникает вопрос, обладают ли все ряды соединений с пространственно одинаково построенными радикалами (Me en_3) одинаковым направлением вращения. Вопрос этот был решен в отрицательном смысле, и было установлено, что направление вращения зависит от природы центрального атома и координированных компонентов. Это следует из того, что при таких химических реакциях, при которых исключается возможность перехода одного зеркального изомера в дру-

¹⁾ W. Thomas, C. 1921, III, 1229.

²⁾ A. Werner, B. 45, 1228 (1912).

³⁾ A. Werner, B. 47, 1954 (1914); F. M. Jaeger, C. 1918, I, 166, 167.

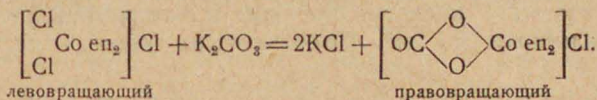
⁴⁾ Woldendorp, C. 1920, I, 199.

⁵⁾ M. Delépine, C. 1918, I, 513.

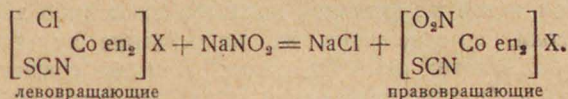
⁶⁾ M. Delépine, C. 1922, I, 411; C. r. 175, 1409 (1922); trans-дихлородиоксалатосоли также известны.

гой, образуются соединения с противоположным по знаку вращением, как показывают следующие примеры:

1. Из левовращающего дихлоро-диэтилендиаминкобальтиряда образуется правовращающий карбонато-диэтилендиаминовый ряд:



2. Из левовращающих хлоро-изороданато-диэтилендиаминкобальтисолей образуются правовращающие нитро-изороданато-диэтилендиаминовые соли:



3. При восстановлении левовращающих тетраэтилендиамин-μ-аминопероксо-кобальти-кобальтесолей образуются правовращающие тетраэтилендиамин-μ-амино-ол-дикобальтисоли:

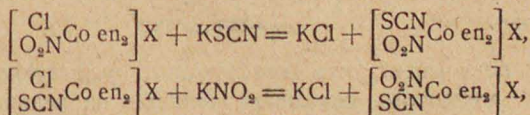


4. При действии азотистой кислоты на левовращающие тетраэтилендиамин-μ-амино-пероксо-кобальти-кобальтесоли образуются правовращающие тетраэтилендиамин-μ-амино-μ-нитродикобальтисоли:



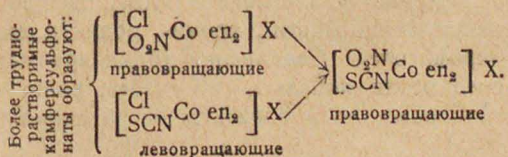
Большое значение имеет закономерность, выведенная на основании генетической связи различных рядов соединений и заключающаяся в том, что те активные ряды, которые с одной и той же активной кислотой образуют труднорастворимые соли, содержат пространственно одинаково построенные радикалы (Me en_2). Это подтверждается следующими фактами.

d-Бромкамферсульфонаты рядов d-хлоронитро-и l-хлоронизороданато-диэтилендиаминкобальтисолей менее растворимы, чем d-бромкамферсульфаты рядов l-хлоронитро-и d-хлоронизороданатосолей. Если же перевести менее растворимые соли действием роданистого калия или нитрита натрия в нитроизороданатосоли:



то из *обоих* рядов образуются правовращающие соли.

Это может быть изображено следующей схемой:

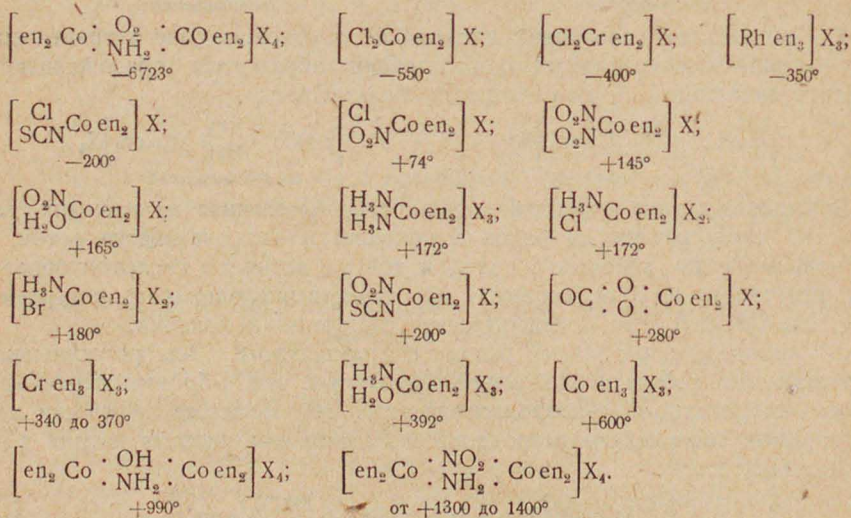


Более трудно-
растворимые
камферсульфо-
наты образуют:

Второй случай следующий: 1-тетраэтилендиамин-μ-амино-пероксо-кобальти-кобальтеряд образует более труднорастворимый d-бромкамферсульфонат так же, как и d-тетраэтилендиамин-μ-амино-μ-нитрокобальтиряд.

Но так как 1-тетраэтилендиамин-μ-амино-пероксо-кобальти-кобальтеряд при действии азотистой кислоты переходит в d-тетраэтилендиамин-μ-амино-μ-нитро-дикобальтиряд, то их (Co en₂)-группы должны иметь одинаковое строение.

Все только что рассмотренные факты можно объединить следующим образом. Ряды соединений с пространственно одинаковыми асимметрическими радикалами (Co en₂) аналогичны друг другу в том отношении, что все они с одной и той же активной кислотой дают либо менее, либо более растворимые соли, в отношении же направления их вращательной способности такой аналогии не существует. Если же сравнить между собой ряды соединений, образующие с одной и той же активной кислотой более трудно растворимые соли, то можно определить зависимость вращательной способности от природы групп, участвующих в построении асимметрического комплексного радикала. В нижеприведенной сводке активные ряды расположены именно по этому принципу, при чем указаны средние значения молекулярного вращения.



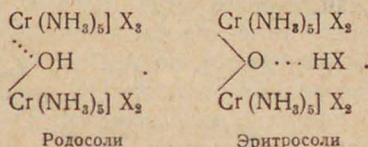
Эта сводка показывает, что все группы, участвующие в построении асимметрической молекулы, оказывают влияние на величину вращательной способности. Особенно важным является то обстоятельство, что совершенно исключительное влияние на направление и величину вращательной способности оказывает природа центрального атома. Это видно при сравнении вращения триэтилендиаминкобальти-, хроми-, роди- и дихлоро-диэтилендиаминкобальти- и -хромисолей. Соединения хрома вращают в том же направлении, как и соединения кобальта, но слабее, соли родия почти так же сильно, как и соли хрома, но в обратном направлении.

3. Валентная изомерия

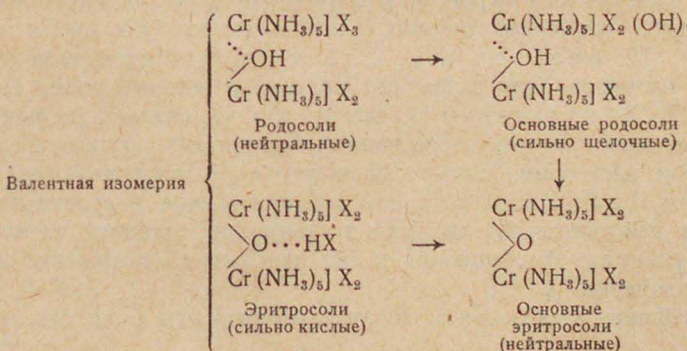
Валентная изомерия обусловлена тем, что одинаковые радикалы в изомерных соединениях связаны различными валентностями. В одном соединении определенные радикалы связаны с каким-нибудь атомом силами побочной валентности, а в другом — силами главной валентности.

В отношении валентной изомерии стоят друг к другу прежде всего открытые Иёргенсеном ¹⁾ изомерные родо- и эритросоли.

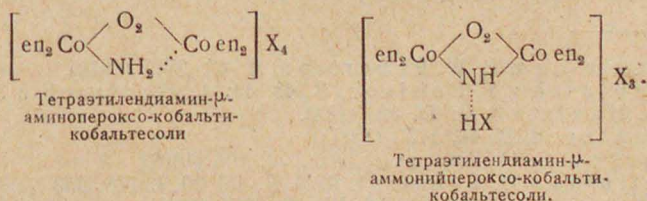
На основании экспериментальных данных, мы должны им приписать следующие формулы строения:



Родосоли обладают нейтральной, а эритросоли сильно кислой реакцией; при длительном нагревании до 100° эритробромид превращается в родобромид. Из родосоели можно получить основные соли, которые обладают сильно щелочной реакцией и при стоянии в растворе переходят в основные эритросоли, не обнаруживающие больше щелочных свойств. Сопоставляя переходы между родо- и эритросолями, мы получаем следующую картину:



Весьма похож на только что описанный случай валентной изомерии следующий, тщательно исследованный Вернером ²⁾, случай:



¹⁾ S. M. Jørgensen, J. pr. [2] 25, 321, 398 (1882); [2] 45, 279 (1892).

²⁾ A. Werner, A. 375, 18 (1910).

Эти изомерные ряды соединений отличаются друг от друга в валентно-химическом отношении тем, что в первом случае азот мостика связывает один атом кобальта главной валентностью, а другой атом кобальта побочной валентностью, оба же водородных атома главными валентностями, в то время, как во втором случае азот мостика связан с обоими атомами кобальта и одним водородным атомом главными валентными связями, а со вторым водородным атомом побочной валентной связью.

В структурном отношении соли обоих рядов не отличаются друг от друга, так как места, в которых находятся принадлежащие катиону составные части, те же, но валентности, обуславливающие эту связь, различны по своей природе. Соли первого ряда зеленые и обладают нейтральной реакцией, соли же второго ряда красные и обладают кислой реакцией.

Валентная изомерия проявляется, по А. Ганчу, также и у многочисленных солеобразных производных органических соединений и является причиной существования многих *хромоизомеров*. Он причисляет к валентным изомерам различно окрашенные соли азофенолов ¹⁾, виолуровой кислоты ²⁾ и родственных оксимидокетонов и нитрофенолов, далее хромоизомерные аммонийные соли рядов пиридина, хинолина, изохинолина и акридина ³⁾.

II. НЕРАЗЪЯСНЕННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ИЗОМЕРИИ

По Локку и Эдвардсу ⁴⁾, феррицианид калия способен существовать в двух изомерных формах, отличающихся по своим химическим свойствам. И. Беллучи и Г. Сабатини ⁵⁾ подтвердили существование этих изомеров. Они различают красные и зеленые соли. По О. Гаузеру и Е. Бизальскому ⁶⁾, зеленая форма является ни чем иным, как красной кровавой солью, загрязненной берлинской лазурью, а раствор ее — коллоидным раствором берлинской лазури в растворе этой соли. Однако, по мнению Г. Л. Уэльса ⁷⁾, это предположение неправильно, и оно не объясняет действительной разницы в химических реакциях изомерных солей.

По Бриггсу, ферроцианид калия показывает совершенно аналогичные явления изомерии ⁸⁾.

Дальнейшие исследования в этом направлении были бы весьма желательны.

Гоу ⁹⁾ сообщил, что у галогенных солей рутения наблюдаются явления изомерии. Согласно его данным, при кипячении очень разбавленного раствора обыкновенного хлорида рутения с соляной кислотой и спир-

¹⁾ A. Hantzsch и P. W. Robertson, B. **43**, 2512 (1910).

²⁾ A. Hantzsch и R. Robison, B. **43**, 45; A. Hantzsch и J. Heilbron, B. **43**, 68; A. Hantzsch, B. **43**, 82 (1910).

³⁾ A. Hantzsch, B. **44**, 1783 (1911).

⁴⁾ J. Locke и G. H. Edwards, Am. **21**, 193 (1899).

⁵⁾ J. Bellucci и G. Sabatini, R. A. L. [5] **20**, I, 176, 239 (1911).

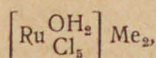
⁶⁾ O. Hauser и E. Biesalski, W. **45**, 3516 (1912).

⁷⁾ H. L. Wells, Am. **49**, 205 (1913).

⁸⁾ S. H. C. Briggs, Soc. **99**, 1019 (1911); см. также C. **1921**, I, 75.

⁹⁾ J. L. Howe, Am. Soc. **26**, 543 (1904).

том и выпаривании раствора с хлоридом щелочного металла образуются окрашенные в розовый (до темнокрасного) цвет кристаллы состава:



теряющие при 140° воду и названные аквохлорорутениатами. Как содержащие воду, так и безводные формы изомерны с обыкновенными хлорорутениатами. Получены также соответствующие аквоброморутениаты.

Аквосоли в растворе тотчас окрашиваются хлором и парами иода в темный цвет, образуя соединения $[\text{RuX}_6] \text{Me}_2$, например, $[\text{RuCl}_6] \text{Me}_2$, но эти соли отличаются от солей, полученных Антони сплавлением рутения с NaOH и KClO_3 ; таким образом, и в данном случае, повидимому, наблюдается явление изомерии.

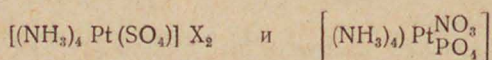
Своеобразное явление изомерии наблюдали Иёргенсен и Зеренсен¹⁾ у тетраминплато-тетрахлороплатоата, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$. Обычная модификация этой соли окрашена в зеленый цвет и называется поэтому „зеленой солью Магнуса“. При определенных условиях, установленных Иёргенсеном и Зеренсеном, это соединение образуется в виде интенсивно красных кристаллов. Причина этой изомерии пока неизвестна.

¹⁾ S. M. Jørgensen и S. P. L. Sørensen, Z. a. Ch. 48, 441 (1906).

ДОПОЛНЕНИЯ П. ПФЕЙФФЕРА

Страница 59.

[Соединения типа



нуждаются в дополнительном изучении. А. Г.].

Страница 129.

Очень интересные предположения о строении силикатов были сделаны И. Якобом, *Helv. Chim. Acta* **3**, 669 (1920). Якоб, на основании координационного учения, пытается составить ясное представление о строении и взаимных отношениях отдельных силикатных минералов. Силикаты принадлежат, по Якобу, к солям многоядерных кислородных кислот типа изо- и гетерополикислот.

Страница 130.

К литературной сводке А. Розенгейма о гетерополикислотах следует причислить еще *Z. a. Ch.* **77**, 239 (1912); **89**, 224 (1914); **101**, 235 (1917). [См. также *L. Pauling, Am. Soc.* **51**, 2868 (1929). А. Г.].

Страница 156.

Многочисленные основные свинцовые соли, принадлежащие большей частью к „оловому типу“, описаны Р. Вейнландом и Ф. Паулем *Z. a. Ch.* **129**, 243 (1923).

Страница 180.

К гексаминовым солям четырехвалентной платины принадлежат также соединения $[\text{Pt en}_3] \text{X}_4$ и $[\text{Pt pn}_3] \text{X}_4$; см. А. Werner, *Vierteljahresschr. d. Naturf. Ges. Zürich* **62**, 553 (1917) и А. Р. Smirnoff, *Helv. Chim. Acta* **3**, 177 (1919).

Страница 244.

По вопросу о строении и природе кислот см. прежде всего фундаментальную работу А. Ганча, *Z. El. Ch.* **29**, 221 (1923).

Страница 255.

К координационным соединениям элементов мы должны причислить также нитрометаллы, из которых описаны Cu_2NO_2 , Co_2NO_2 , Ni_4NO_2 ; см. Sabatier

и Senderens, С. г. 115, 237 (1892); 116, 756 (1893). Сюда принадлежат, кроме того, серебряные и медные соединения галогенидов мышьяка:



см. S. Hilpert, и Fr. Herrmann, В. 46, 2218 (1913).

Страница 274.

В новых работах А. Гутбира и его сотрудников описан целый ряд двойных солей, которые, вероятно, принадлежат к μ -дихлоро и μ -трихлоро-соединениям; приведенные вполне правдоподобные формулы строения требуют, однако, еще экспериментального подтверждения; см., например, A. Gutbier, Z. a. Ch. 129, 67, 83, 89 (1923); A. Gutbier и M. Müller, Z. a. Ch. 128, 137 (1923).

Страница 282.

Распространенное до настоящего времени мнение, что в гемохромогене железо является двухвалентным, по Г. Фишеру, Н. 128, 230 (1923), вероятно, неправильно.

Страница 283.

По вопросу о строении солей пирокатехина см. также R. Weinland и E. Walter, Z. a. Ch. 126, 141 (1923); см. также стр. 129.

Страница 307.

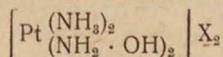
О кристаллической структуре $[\text{PtCl}_6](\text{NH}_4)_2$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ имеются еще указания у R. G. W. Wyckoff и E. Posnjak, С. 1923, III, 15, 16.

Страница 342.

Интересный случай *cis-trans*-изомерии у октаэдрически построенных соединений двухвалентной платины наблюдается у солей $[\text{Pt}(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (см. стр. 177, а также 411).

Страница 344.

Следует упомянуть также о *cis-trans*-изомерных формах соединения $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PtCl}_2]$ и *cis-trans*-изомерных солях



(см. страницы 177 и 183).

Страница 347.

Интересное исследование *вращательной дисперсии* у комплексных солей выполнено И. Лифшицем, Ph. Ch. 105, 27 (1923).

Страница 348.

Существуют также оптически активные *платиновые* соединения. Так, мы знаем оптически активные триэтилендиаминплатиновые соли $[\text{Pt en}_3]\text{X}_4$; см.

A. Werner, Vierteljahresschr. d. Naturf. Ges., Zürich **62**, 553 (1917). В полученных А. П. Смирновым трипропилендиаминплатиновых солях, $[\text{Pt pr}_3] \text{X}_4$, с d-или l-пропилендиамином центральный атом, вероятно, тоже является асимметричным; см. Helv. Chim. Acta **3**, 177 (1920).

Страница 354.

К расщепленным на оптические антиподы иридиевым соединениям прибавились еще триэтилендиаминиридиевые соли $[\text{Ir en}_3] \text{X}_3$ и cis-динитродиэтилендиаминиридиевые соли $[\text{Ir en}_2(\text{NO}_2)_2] \text{X}$; см. A. Werner и A. P. Smirnov, Helv. Chim. Acta **3**, 472 (1920).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СТАТЬИ А. А. ГРИНБЕРГА

О ПРИРОДЕ СИЛ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Я не буду здесь сколько-нибудь подробно останавливаться на историческом очерке различных соображений, высказывавшихся различными авторами по вопросу о механизме возникновения комплексов. Интересующимся этой стороной дела можно порекомендовать прекрасную статью Фрица Рейценштейна¹⁾.

Я ограничусь указанием на то, что до самого последнего времени не существовало сколько-нибудь определенных представлений *о природе* сил комплексобразования, и это обстоятельство является совершенно понятным, если принять во внимание отсутствие определенной точки зрения на природу химических сил вообще.

Положение изменилось с того момента, когда на основе развития учения о строении атомов и, в частности, теоретических представлений Бора, выросло современное учение о формах химической связи. В настоящее время можно считать общепринятым воззрение, принимающее два основных типа химической связи, а именно: связь гетерополярную и гомеополярную.

Гетерополярная связь характеризуется тем, что взаимодействующие атомы обмениваются электронами (один теряет, другой приобретает). В результате этого процесса передачи электрона (или электронов) возникают противоположно заряженные ионы, которые и взаимодействуют друг с другом *в первом приближении* по закону Кулона.

Исходный процесс взаимодействия нейтральных атомов и определяется теми числовыми закономерностями, которые составляют сущность классического учения о валентности. Цифры „главной валентности“ компонентов образующегося соединения определяются числом потерянных или воспринятых электронов.

Возникшие в результате процесса перехода электронов ионы, уже в силу самого факта наличия у них электрического поля, являются, в свою очередь, очагами дальнейшего проявления химического сродства. Это и есть в основном то „побочное“ сродство, которое было непонятно с точки зрения старого учения о валентности.

С этой точки зрения существование комплексных соединений отнюдь не кажется нам чем то загадочным: оно является неизбежным следствием современных взглядов на строение материи.

¹⁾ Z. a. Ch. 18, 152 (1898).

С другой стороны, гомеополярная связь обусловлена образованием так называемой электронной пары за счет сопряжения неуравновешенных электронов обоих компонентов соединения. Здесь не происходит перехода электрона из одного атома в другой; образуется лишь связующее кольцо между электронными оболочками двух соединяющихся атомов, при чем каждый из реагирующих атомов дает для образования связующей пары по одному электрону. Результатом такого процесса является не образование ионов, как в предыдущем случае, но образование более или менее прочной молекулы.

В зависимости от симметрии расположения этих электронных пар молекула может обладать большей или меньшей степенью электрической полярности.

Если гетерополярная связь с самого начала была доступна математической трактовке, то с гомеополярной связью дело обстояло значительно хуже и только совсем недавно, после открытия двойственной природы материи и создания волновой механики, удалось показать, что и между *незаряженными* частицами может существовать притяжение, обусловленное наличием сил квантово-механического резонанса. Величина этих сил принципиально доступна вычислению, и в ряде простейших случаев такое вычисление действительно приводит к результатам, находящимся в согласии с опытом.

Цифры „главной“ валентности для случая гомеополярной связи даются числом электронов каждого атома, принимающих участие в образовании электронных пар.

Существует ли между этими двумя основными видами химической связи резкая грань или же они связаны целым рядом постепенных переходов?

На основании всей совокупности имеющегося к настоящему моменту опытного и теоретического материала, нужно, мне кажется, склониться ко второму мнению.

В каждом отдельном случае химической связи имеются моменты и гетеро- и гомеополярной связи. В одних случаях перевешивает гетерополярный тип, в других, наоборот,— гомеополярный.

Чисто гетерополярную и чисто гомеополярную связь следует считать идеальными предельными случаями. Гетерополярные оттенки в гомеополярно построенных соединениях становятся теоретически понятными, если исходить из положения связующей пары (или пар) электронов по отношению к ядрам атомов. В молекулах, построенных из одинаковых атомов, в большинстве случаев центр тяжести связующей пары помещается *посредине* между ядрами. Получается *неполярная* молекула.

При значительном различии свойств атомов, образующих молекулу, положение связующей пары относительно ядер становится асимметричным, вследствие смещения центра тяжести связующей пары в сторону того или иного ядра. Получающаяся молекула уже полярна, и один из ее атомов уже может рассматриваться, как электроположительная часть соединения, другой — как электроотрицательная.

Мы уже имеем, стало быть, приближение к состоянию внутримолекулярной ионизации.

С другой стороны, если мы имеем взаимодействие типичных ионов (гетерополярную связь), то все же и здесь никогда не следует забывать, что ионы не являются твердыми несжимаемыми шариками. Они подвержены явлению поляризации, в них могут возникать под действием поля партнера индуцированные дипольные моменты, наконец, они, как и все материальные частички, в то же время являются источниками „волновых“ сил, сил квантово-механического резонанса. Все это приводит к тому, что в выражении, определяющем силу взаимодействия даже типичных ионов, обязательно должен быть и „гомеополярный член“.

В целом ряде случаев им можно пренебречь, но теоретически он быть все-таки должен.

Итак, наличие у ионов электрического поля создает прочный фундамент для понимания самого явления комплексообразования применительно к случаю комплексов типа двойных солей. Для того, чтобы распространить это воззрение также на соединения типа аммиаков и гидратов, Коссель первоначально рассматривал аммиак и воду также как гетерополярные соединения (см. стр. 80). Дальнейшее развитие науки сделало это, само по себе не совсем правильное, допущение излишним. Мы сейчас знаем, что такие молекулы, как H_2O , NH_3 и т. п. являются электрически-асимметричными, дипольными. Молекулы эти обладают определенным, могущим быть измеренным на опыте, дипольным моментом. Наличие этого момента делает физически-неизбежным втягивание их в поле соответствующего иона, т. е. явление координации.

В частности, в молекуле аммиака электроотрицательный участок лежит на стороне атома азота. Естественно поэтому, что молекула аммиака (то же самое относится и к органическим аминам) втягивается в поле катионов, при чем молекула аммиака обращена к катиону именно *азотом*.

По совершенно таким же соображениям, молекула воды втягивается в поле катионов и обращена к ним кислородом.

Таким образом, представление о ионном поле в совокупности с опытно установленным представлением о дипольной молекуле дает возможность в самых общих чертах качественно объяснить и явление комплексообразования (двойные соли, аммиакаты, аминаты, гидраты, алкоголяты, эфираты и т. п.) и явление гидратации ионов и тот факт, что возникшее на почве изучения комплексных соединений координационное учение неизбежно должно быть распространено и на другие случаи взаимодействия ионов, и в частности, на область кристаллохимии солей.

Помимо объяснения самого факта комплексообразования, электростатический подход дает возможность теоретически вывести целый ряд числовых закономерностей, характеризующих явление координации, что и было сделано применительно к комплексным ионам самим Косселем ¹⁾, а затем Магнусом ²⁾.

Рассмотрим вкратце принципы соответствующих расчетов и сделанные на их основании выводы.

¹⁾ W. Kossel, Ann. d. Physik (4), 49 (1916).

²⁾ Magnus, Z. a. Ch. 124, 289 (1922).

При своих расчетах Коссель исходил из следующих простейших предположений: он принимал все ионы равными по величине, считая их твердыми несжимаемыми шариками, взаимодействующими друг с другом по закону Кулона.

Составляя баланс сил притяжения и отталкивания, действующих в пределах комплексного иона, Коссель учитывал: 1) силу притяжения каждого из электроотрицательных ионов к положительно заряженному центральному иону и 2) силу взаимного отталкивания электроотрицательных ионов.

Нахождение величины этих сил предполагает знание зарядов соответствующих ионов и расстояния между ними. Располагая различным образом отрицательные ионы около центрального иона и составляя для различных получающихся таким образом конфигураций выражение энергии системы, можно к тому же сравнивать разные конфигурации в смысле их энергетической предпочтительности. Самый расчет может быть иллюстрирован на примере простейшего комплексного иона типа $(\text{MeX}_3)^-$. Подобный ион, например, заключается в соединении $\text{K}[\text{AgJ}_3]$.

Обозначая расстояние между центрами ионов иода и серебра через r (где $r = r_{\text{Ag}} + r_{\text{J}}$) и принимая, что отталкивающиеся друг от друга ионы иода максимально удалены друг от друга (см. рис. 1),

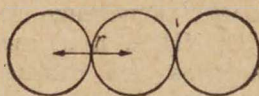


Рис. 1.

мы получим для силы притяжения каждого из ионов иода к иону серебра выражение $\frac{e^2}{r^2}$, а для силы взаимного отталкивания ионов иода — выражение: $\frac{e^2}{4r^2}$.

Сила отталкивания в данном случае составляет 0,25 силы притяжения. Если взять ион типа $(\text{MeX}_3)^-$, то, принимая расположение отрицательных ионов по вершинам равностороннего треугольника, мы получим, что сила отталкивания уже будет составлять 0,58 силы притяжения. Магнус вычислил эти коэффициенты, выражающие соотношение между силами притяжения и отталкивания для целого ряда комплексных ионов, различающихся числом координированных анионов и их взаимным расположением. Заряды как центрального иона, так и координированных, во всех случаях равны единице. Результаты сопоставлены в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1

p	Геометрическое расположение	S_p
2	Друг против друга	0,25
3	Равносторонний треугольник	0,58
4	Тетраэдр	0,92
4	Квадрат	0,96
5	Равносторонний пятиугольник	1,38
6	Октаэдр	1,66
6	Равносторонний шестиугольник	1,83

В таблице через p обозначено число координированных ионов, через S_p — отношение силы отталкивания к силе притяжения, рассчитанное на каждый анион.

Уже этот простейший расчет дает очень многое. Мы видим, что при заряде (валентности) центрального иона, равном единице, наиболее вероятным будет координационное число 2, затем идет координационное число 3. Более высокие координационные числа здесь уже мало вероятны, ибо силы отталкивания преобладают над силами притяжения (ионы должны быть очень нестойкими). Если, тем не менее, такие ионы существуют и обладают заметной устойчивостью, то можно сделать вывод, что в их образовании, помимо кулоновских сил, принимают участие иные силы, неучитываемые в расчетах Косселя и Магнуса.

Пока мы рассчитывали только силы притяжения и отталкивания, приходящиеся на каждый отрицательный ион; если же мы перейдем от выражений для силы к выражениям для энергии, то можно получить ряд интересных соотношений. Прежде всего оказывается возможным установить связь между зарядом (валентностью) центрального иона и числом координированных анионов (координационным числом). Так, обозначим заряд центрального иона через n , а число координированных *одновалентных* анионов через ν . Выражение для энергии комплексного иона будет иметь вид:

$$U = p(n - S_p) \frac{e^2}{r},$$

где S_p имеет то же физическое значение, что и в предыдущей таблице.
При постоянном r величины

$$m = p(n - S_p)$$

будут пропорциональны энергии образования U . Сопоставляя эти величины для разных n и p , можно найти, что при постоянном числе зарядов (иначе, постоянной валентности центрального иона) по мере возрастания координационного числа U — сначала возрастает, проходит через максимум, а затем спадает, благодаря преобладанию сил отталкивания. Соответствующие численные значения коэффициента

$$m = p(n - S_p)$$

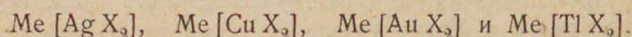
для разных значений n и p сопоставлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Значения $m = p(n - S_p)$

[illegible]

Из табл. 2 прежде всего видно, что комплексообразование энергетически понятно. С точки зрения старого учения о валентности, следовало думать, что наиболее устойчивая система получится, если присоединить к n -валентному катиону n анионов. Оказывается, что это не так. Для одновалентных положительных ионов, в согласии с данными табл. 1, наиболее вероятным координационным числом является 2, хотя может быть так же и 3. Но 4 уже мало вероятно, поскольку дело идет о комплексах типа двойных солей и в предположении гетерополярного взаимодействия. Действительно, мы знаем для серебра, одновалентной меди, одновалентного золота и одновалентного таллия большое число соединений типа:



Отсутствие устойчивых в водном растворе соединений этого типа, в которых роль центрального иона принадлежала бы ионам щелочных металлов, станет нам понятным несколько позднее при рассмотрении роли ионных радиусов и структуры внешней электронной оболочки.

Для *двухвалентных* металлов, например Zn^{++} , Cd^{++} , Cu^{++} , наиболее энергетически вероятным оказывается координационное число 4, хотя в соответствии с данными опыта может быть так же и 3. Для *трехвалентных* металлов наиболее вероятными являются координационные числа 4, 5 или 6; для *четыревалентных* — 6. Если сравнить эти теоретические выводы с тем богатейшим экспериментальным материалом, который нам предоставляет химия комплексов, то в общем вычисляемые величины находятся в довольно хорошем согласии с результатами наблюдений.

Всегда, разумеется, можно подыскать исключения, но, принимая во внимание приблизительность и схематичность способа подсчета, согласие следует считать весьма недурным.

Между прочим, результаты этих подсчетов очень наглядно объясняют, почему двухвалентной платине свойственно координационное число 4, а четырехвалентной — координационное число 6.

Приведем еще данные для наиболее вероятных координационных чисел комплексов, в которых около центрального иона, несущего n зарядов, координированы двухвалентные анионы.

ТАБЛИЦА 3

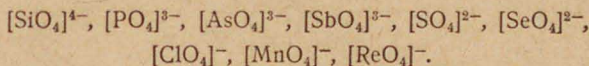
n	Наиболее вероятное координационное число	n	Наиболее вероятное координационное число
2	2	6	4
3	3	7	6
4	4	8	
5	4		

Эти цифры легко могут быть подвергнуты опытной проверке при сопоставлении с составом кислородсодержащих комплексных ионов — анионов кислородных кислот.

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
369	17 снизу	$r = r_{Me} - r_x,$	$r = r_{Me} + r_x$

Заказ 1509.

Действительно, в тексте уже отмечалась чрезвычайная распространенность комплексных ионов типа RO_4 . Этот тип как бы является предельным для кислородных кислот с высокозаряженными центральными ионами. Достаточно вспомнить



Между прочим, на основании данных табл. 3, три последних иона должны были бы иметь состав $[ClO_6]^{5-}$, $[MnO_6]^{5-}$ и $[ReO_6]^{5-}$. К выяснению причин этого расхождения мы сейчас подойдем. Для низкозаряженных центральных ионов мы, действительно, встречаем формы $K_2[BeO_3]$, $K_3[AlO_3]$ и т. п. При критическом подходе к только что рассмотренным подсчетам, нужно прежде всего выяснить, в какой мере отвечают действительному положению вещей сделанные Косселем и Магнусом основные допущения относительно одинаковости радиусов всех ионов и относительно возможности пользоваться для вычисления взаимодействия законом Кулона.

Что касается радиусов, то это допущение, разумеется, неправильно. Коссель его сделал, с одной стороны, для простоты расчета, а, с другой стороны, потому, что в эпоху, когда эти расчеты делались, численные значения ионных радиусов еще не были известны.

С тех пор положение изменилось, главным образом, благодаря рентгенографическим измерениям Гольдшмидта¹⁾ и волново-механическим расчетам Паулинг²⁾. Известные нам в настоящее время величины ионных радиусов по Гольдшмидту и Паулингу сопоставлены в прилагаемой таблице 4 (стр. 370).

Как указал уже сам Магнус, все приведенные нами вычисления энергии образования верны только в предположении, что интерионное расстояние

$$r = r_{Me} - r_X,$$

где Me — центральный ион, а X — присоединенный отрицательный ион. Между тем, это условие выполняется не всегда и выполнимость его, вообще говоря, зависит от соотношения радиусов центрального иона и координированного иона. Если, например, взять комплексный ион типа $[MeX_3]$, то

при $\frac{r_X}{r_{Me}} = 6,46$, X-ионы касаются как центрального иона, так и друг друга (а это как раз условие применимости приведенных подсчетов). Если $\frac{r_X}{r_{Me}}$ будет больше, чем 6,46, то X-ионы уже не будут касаться центрального иона.

Не ограничиваясь частным случаем комплексных ионов типа $[MeX_3]$, приведем вычисленные Лембертом³⁾ величины критического соотношения радиусов для разных координационных чисел. Под критическим соотно-

¹⁾ V. M. Goldschmidt, *Geochem. Verteilungsges. der Elem.*, VII и VIII (1926—1927); B. 60, 1263 (1927);

²⁾ L. Pauling, *Am. Soc.* 49, 765 (1927).

³⁾ E. Lemberg, *Z. physik. Ch.* 104, 101 (1923); см. также Hüttig, *Z. a. Ch.* 114, 24 (1920).

ТАБЛИЦА 4

Таблица ионных радиусов

Величины радиусов выражены в ангстремах. В первой горизонтальной строке (внутри каждой клетки) указан заряд и знак иона, для которого приводятся величины. Во второй строке — символ элементов. В третьей строке — рентгенографически найденные данные Гольдшмидта. В четвертой строке — ионные радиусы, вычисленные Паулингом из уравнений волновой механики

		0 <i>He</i> ок. 1,22 —	$1+$ <i>Li</i> 0,78 0,60	$2+$ <i>Be</i> 0,34 0,31	$3+$ <i>B</i> — 0,20	$4+$ <i>C</i> $>0,2$ 0,15	$5+$ <i>N</i> 0,1—0,2 0,11						
$2-$ <i>O</i> 1,32 1,40	$1-$ <i>F</i> 1,33 1,36	0 <i>Ne</i> ок. 1,52 —	$1+$ <i>Na</i> 0,98 0,95	$2+$ <i>Mg</i> 0,78 0,5	$3+$ <i>Al</i> 0,57 0,50	$4+$ <i>Si</i> 0,39 0,41	$5+$ <i>P</i> 0,3—0,4 0,34 0,29						
$2-$ <i>S</i> 1,74 1,84	$1-$ <i>Cl</i> 1,81 1,81	0 <i>Ar</i> 1,92 —	$1+$ <i>K</i> 1,33 1,33	$2+$ <i>Ca</i> 1,06 0,99	$3+$ <i>Sc</i> 0,83 0,81	$4+$ <i>Ti</i> 0,64 0,68	$5+$ <i>V</i> 0,4 ок. 0,59	$6+$ <i>Cr</i> 0,3—0,4 0,52	$1+$ <i>Cu</i> — 0,96	$2+$ <i>Zn</i> 0,83 0,74	$3+$ <i>Ga</i> 0,62 0,62	$4+$ <i>Ce</i> 0,44 0,53	$6+$ <i>Se</i> 0,3—0,4 0,42
$2-$ <i>Se</i> 1,91 1,98	$1-$ <i>Br</i> 1,96 1,95	0 <i>Kr</i> ок. 2,1 —	$1+$ <i>Rb</i> 1,49 1,48	$2+$ <i>Sr</i> 1,27 1,13	$3+$ <i>Y</i> 1,06 0,93	$4+$ <i>Zr</i> 0,87 0,80	$5+$ <i>Nb</i> 0,69 0,70		$1+$ <i>Ag</i> 1,13 1,26	$2+$ <i>Cd</i> 1,03 0,97	$3+$ <i>In</i> 0,92 0,81	$4+$ <i>Sn</i> 0,74 0,71	
$2-$ <i>Te</i> 2,11 2,21	$1-$ <i>I</i> 2,20 2,16	0 <i>Xe</i> ок. 2,3 —	$1+$ <i>Cs</i> 1,65 1,69	$2+$ <i>Ba</i> 1,43 1,35	$3+$ <i>La</i> 1,22 1,15	$4+$ <i>Ce</i> 1,02 1,01			$1+$ <i>Au</i> — 1,37	$2+$ <i>Hg</i> 1,12 1,10	$3+$ <i>Tl</i> 1,05 0,95	$4+$ <i>Pb</i> 0,84 0,84	

шением здесь, стало быть, будет подразумеваться то соотношение радиусов центрального и координированного иона, при котором координированные ионы, принимаемые за шарики, будут касаться как друг друга, так и центрального иона, также принимаемого за шар. Если соотношение $\frac{r_X}{r_{Me}}$ будет больше некоторой критической величины (или соответственно $\frac{r_{Me}}{r_X}$ меньше некоторой критической величины), то вытекающее из принципа наибольшей симметрии условие наиболее плотной упаковки (всеобщего взаимного касания) уже не будет выполнено.

Данные вычислений Лемберта сопоставлены в табл. 5, где n — число координированных ионов, r_X — радиус координированного иона. Радиус центрального иона r_{Me} принят за единицу.

ТАБЛИЦА 5

n	r_X	$\frac{r_{Me}}{r_X}$	Пространственная фигура
2			Прямая линия
3	6,464	0,15	Равносторонний треугольник
4	4,449	0,22	Тетраэдр
6	2,414	0,41	Октаэдр
8	1,366	0,73	Куб

Посмотрим теперь, в какой мере учет величин радиусов может объяснить некоторые расхождения между требованиями Косселевского расчета и данными опыта. Согласно табл. 2 четырехвалентные ионы должны, вообще говоря, показывать координационное число 6.

В огромном большинстве случаев это так и есть. Так, мы знаем соединения шестерного типа, производящиеся от

Pt^{IV} , Pd^{IV} , Ir^{IV} , Ru^{IV} , Os^{IV} , Ti^{IV} , Pb^{IV} , Sn^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV} , Si^{IV} , Ge^{IV} и т. п.

Но есть и некоторые характерные исключения. Например, для кремния известны комплексы, заключающие ион $[SiF_6]$, но неизвестны ионы $[SiCl_6]$, $[SiBr_6]$ и $[SiJ_6]$. Для германия также хорошо известен ион $[GeF_6]$, но нет ионов $[GeBr_6]$ и $[GeJ_6]$. Для олова известны ионы $[SnF_6]$, $[SnCl_6]$, $[SnBr_6]$ и $[SnJ_6]$ (последние крайне неустойчивы). При этом, наряду с ионами $[SnF_6]$, можно предполагать существование ионов $[SnF_8]$. Последний тип соединений описан также для свинца и для циркония¹⁾. Число подобных примеров легко могло бы быть увеличено. Эти явления в значительной мере уясняются, если принять во внимание размеры соответствующих ионных радиусов.

По данным Гольдшмидта, радиус иона $Si^{4+} = 0,39$ (из рентгенографических измерений). Радиус иона фтора $= 1,33$.

$$\frac{r_{Si}}{r_F} = 0,30,$$

¹⁾ Ephraim, Anorg. Chemie, 4-te Auflage, 3283 (1929)

т. е. занимает промежуточное положение между отношениями радиусов, характерными для тетраэдра (0,22) и для октаэдра (0,41). Возникновение октаэдрической группировки здесь, правда, все же сопряжено с некоторым отодвиганием ионов фтора от кремния, но величина этого перемещения относительно незначительна, и, несомненно, соответствующая затрата энергии с избытком покрывается энергией поляризации ионов фтора в поле иона кремния (эта неучитываемая в основной модели Косселя энергия будет рассмотрена нами ниже).

Если же взять соотношение радиусов кремния и хлора, то здесь

$$\frac{r_{\text{Si}}}{r_{\text{Cl}}} = 0,22,$$

т. е. величина отношения как раз характерна для тетраэдрического расположения. Октаэдру здесь получиться много труднее, чем в предыдущем случае. Для комбинаций же $\text{Si}^{4+}-\text{Br}^-$ и $\text{Si}^{4+}-\text{I}^-$ октаэдрическая конфигурация пространственно неосуществима.

Для германия

$$\frac{r_{\text{Ge}}}{r_{\text{F}}} = 0,33; \quad \frac{r_{\text{Ge}}}{r_{\text{Cl}}} = 0,24.$$

Для олова

$$\frac{r_{\text{Sn}}}{r_{\text{Cl}}} = 0,41, \quad \frac{r_{\text{Sn}}}{r_{\text{Br}}} = 0,38, \quad \frac{r_{\text{Sn}}}{r_{\text{J}}} = 0,34, \quad \text{а} \quad \frac{r_{\text{Sn}}}{r_{\text{F}}} = 0,56.$$

В случае хлорида олова отношение радиусов как раз отвечает требуемому для октаэдрической конфигурации. У бромида — небольшое отступление, но тоже близко к октаэдру. Для иодида отступление уже значительно больше — октаэдрическая комбинация должна быть нестойкой, что и находится в полном согласии с опытом. Наконец, в случае фторида мы наблюдаем большое отклонение в другую сторону: ион олова настолько велик, что около него может спокойно разместиться больше, чем шесть ионов фтора.

Соотношение радиусов здесь занимает промежуточное положение между требуемым для октаэдра и для куба. И действительно, повидимому, существуют оба типа ионов.

Для свинца имеем:

$$\frac{r_{\text{Pb}}}{r_{\text{Cl}}} = 0,46, \quad \frac{r_{\text{Pb}}}{r_{\text{Br}}} = 0,43, \quad \frac{r_{\text{Pb}}}{r_{\text{F}}} = 0,63.$$

Соотношения близки к тем, которые имеют место для соединений олова. Возможность существования ионов типа $[\text{ZrF}_8]$, наряду с ионами $[\text{ZrF}_6]$, также находит себе правдоподобное объяснение в величине отношения

радиусов: $\frac{r_{\text{Zr}}}{r_{\text{F}}} = 0,65$. Описанный эффект объемов, разумеется, имеет совершенно общее значение. Так, именно величины соотношения радиусов объясняют нам существование иона $[\text{AlF}_6]$ и отсутствие соответствующих ионов, заключающих большие галогенионы.

Те же факторы, вероятно, обуславливают существование OsF_8 и отсутствие подобных соединений с другими галогенами. Те же соображения могут быть во всяком случае отчасти привлечены к объяснению некоторых расхождений между теоретически вычисленными согласно табл. 3 и наблюдаемыми на опыте координационными числами для соединений с двухвалентными отрицательными радикалами. По данным табл. 3 как четырехвалентный углерод, так и пятивалентный азот должны были бы координировать вокруг себя по 4 кислорода. Как известно, аналоги и того и другого элемента действительно выполняют это требование. Уклонение азота и углерода становятся до некоторой степени понятными, если принять во внимание чрезвычайно малые величины их радиусов. Размеры их приблизительно определены Гольдшмидтом на основании измерения расстояний N—O и C—O в ионах NO_3 и CO_3 и сопоставления измеренных величин с цифрой для радиуса иона кислорода. Значения этих радиусов во всяком случае указывают на невозможность окружения ионов N^{5+} и C^{4+} ионами кислорода при условии сколько-нибудь плотного заполнения пространства. Так, отношение $\frac{r_{\text{C}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}}$ оказывается порядка 0,11—0,15, характерного для координационного числа 3 с расположением по вершинам равностороннего треугольника. Подобные же соотношения имеют место и в случае пятивалентного азота. Между тем, если подсчитать соотношение радиусов для ближайших аналогов углерода и азота, т. е. для кремния и фосфора, получаются цифры, гораздо более близкие к требуемым для случая тетраэдра (для P^{5+} —0,25, а для Si^{4+} —0,29).

Само собой разумеется, что эти подсчеты могут иметь только ориентировочное значение.

Из сказанного видно, что фактически наблюдаемое координационное число определяется как энергетическими, так и пространственными факторами.

Перейдем теперь к рассмотрению лежащего в основе Косселевских расчетов предположения, что ионы можно представлять себе как твердые несжимаемые шарики, взаимодействующие друг с другом по законам электростатики.

Первый принципиальный вопрос, на который нужно ответить, состоит в том, какие вообще химические соединения можно представлять себе построенными из ионов с тем, чтобы потом подходить к вопросу о вычислении силы взаимодействия этих ионов.

Ответ таков: поскольку мы считаем, что типичная гетеро- и типичная гомеополлярная связи являются идеальными предельными случаями и что в громадном большинстве реальных конкретных случаев мы имеем дело с промежуточными формами связи, разумеется, мы имеем право подходить к каждому химическому соединению как с того, так и с другого конца, как с „гетерополлярной“ стороны, так и с „гомеополлярной“ стороны. Истина лежит где-то посредине. Истинное положение можно уподобить островку, находящемуся в центре топкого болота. К этому островку можно пробираться либо по электростатическим мосткам, либо по волново-механическим. И те и другие мостки пока еще довольно несовершенны и не дают еще возможности окончательно утвердиться на островеке.

В каждом конкретном случае можно решить, с которой стороны подходить удобнее.

Выбор подхода определяется тем, преобладают ли в данном случае признаки гетеро- или гомеопольярной связи.

Если, таким образом, очень большое число химических соединений и, в частности, большинство комплексных соединений можно мыслить себе в основе построенными из ионов, то наряду с этим не может подлежать никакому сомнению, что ионы нельзя отождествлять с твердыми несжимаемыми шариками. Ионы (в частности атомоны) состоят из положительного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки. Если внести ион в электрическое поле, то в нем произойдут некоторые изменения: ион, как говорят, поляризуется. Представление о сущности явления поляризации можно легко получить на основании прилагаемого рис. 2.

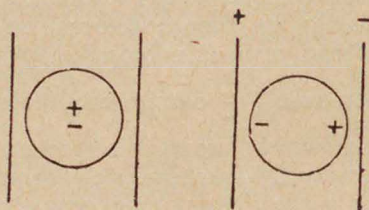


Рис. 2.

Представим себе, что в начальном состоянии ион имеет симметричное строение, в частности, что *центры* положительных и отрицательных зарядов совпадают в центре иона. Если теперь внести этот ион в однородное электрическое поле, то центр тяжести отрицательных зарядов переместится в одну сторону (в сторону +), а центр тяжести положительных в сторону —. Практически произойдет только первое явление (эффект массы ядра).

В результате смещения центра тяжести отрицательных зарядов (которое может сопровождаться изменением формы электронного облака) в ионе индуцируется электрический диполь.

Этому диполю соответствует дипольный момент, который равен произведению из величины заряда, претерпевшего смещение, Ze , и расстояния, на которое заряд сместился, d . В первом приближении можно принять, что величина смещения пропорциональна силе поля. Имеем соотношение:

$$p = Zed = \alpha E,$$

где p — индуцированный дипольный момент, E — сила поля, а α — коэффициент поляризуемости.

Для каждого иона (и вообще для каждого координированного радикала) величина α имеет определенное значение.

Величина α может быть определена или на основании изучения серийных спектров (Борн и Гейзенберг) или на основании измерения молекулярной рефракции. Рефракция связана с поляризуемостью выражением:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \cdot \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2},$$

где N — число атомов в единице объема, n_∞ — показатель преломления для бесконечной длины волны, находимый из опытно измеренного показателя преломления с помощью формулы:

$$n_\lambda = n_\infty + \frac{a}{\lambda^2}.$$

Таким образом, каждый ион и каждая молекула могут быть охарактеризованы определенной величиной поляризуемости α (см. также стр. 378 и 423).

Возникающие в приближаемых друг к другу ионах индуцированные дипольные моменты естественным образом должны быть учитываемы при вычислении силы взаимодействия. Если мы до сих пор считали, что ионы взаимодействуют только по закону Кулона, то теперь очевидно, что надо учитывать не только а) взаимодействие зарядов ионов A и B , но также б) взаимодействие заряда иона A с дипольным моментом, индуцированным в ионе B под действием поля иона A , в) взаимодействие заряда иона B с дипольным моментом, индуцированным в ионе A под действием поля иона B , г) взаимодействие обоих дипольных моментов и, наконец, д) работу возбуждения индуцированных диполей.

Подобное вычисление может быть проведено лишь в ограниченном числе случаев (когда нам известны поляризуемости всех компонентов комплекса) и к тому же только с помощью некоторых (принципиально не всегда допустимых) упрощающих предположений. В частности, мы должны считать ионные поля однородными, что отнюдь не очевидно.

Для простейшего случая взаимодействия практически не поляризующегося иона A с поляризующимся ионом B мы вместо кулоновского выражения $\frac{e^2}{r}$ будем иметь для энергии системы выражение

$$\frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{\alpha}{2r^3} \right),$$

где r — попрежнему расстояние между ионами.

Если учитывать также поляризуемость иона A , то для энергии системы получаются выражения более сложного вида.

Эта непринимавшаяся нами до сих пор во внимание энергия взаимной поляризации взаимодействующих ионов, будет всегда прибавляться к кулоновской энергии, так что поляризация упрочняет интерионную связь.

Чем больше энергия поляризации, тем прочнее спаяны друг с другом компоненты, образующие комплексное ядро.

Рассмотрим теперь поляризационные свойства различных ионов.

Под поляризационными свойствами нужно разуметь, с одной стороны, способность данного иона поляризовать другие ионы, попадающие в сферу его действия, а, с другой стороны, способность в свою очередь поляризоваться под действием поля других ионов.

Поскольку энергия поляризации упрочняет комплексную связь, очевидно, что наиболее типичными комплексообразователями должны быть те ионы, которые обладают максимальными поляризационными свойствами как в активном, так и в пассивном смысле.

Сопоставим данные Борна и Гейзенберга, численно характеризующие поляризуемость ряда ионов, обладающих электронной оболочкой типа благородного газа. Приводимые цифры представляют собой $\alpha \cdot 10^{24}$ см³.

ТАБЛИЦА 6

Li	Na	K	Rb	Cs
0,067	0,197	0,91	1,90	2,85
Be	Mg	Ca	Sr	Ba
0,028	0,114	0,57	1,38	2,08
F	Cl	Br	J	
0,91	3,06	4,04	6,05	

Из этой таблицы видно, что поляризуемость анионов вообще больше, чем поляризуемость катионов. С другой стороны, поляризуемость растет с увеличением ионного радиуса (при постоянном заряде).

В общем можно сказать, что поляризуемость иона будет тем меньше, чем сильнее силы взаимодействия между положительным ядром и электронной оболочкой, определяемые зарядом и радиусом.

С другой стороны, поляризующее действие иона определяется силой его поля. В первом приближении сила ионного поля выражается частным от деления заряда иона на квадрат его радиуса.

Наиболее сильным поляризующим действием должны поэтому обладать высокочarged катионы малого размера.

Приводим цифры, характеризующие относительное поляризующее действие различных ионов.

ТАБЛИЦА 7

Одновалентные положительные ионы:

Li	Na	K	Rb	Cs
1,7	1,0	0,6	0,5	0,4

Двухвалентные положительные ионы:

Be	Mg	Ca	Sr	Ba
16	3,3	1,8	1,2	1,0

Трехвалентные положительные ионы:

Al	Sc	Y	La
9,2	4,4	2,7	2,0

Четырехвалентные положительные ионы:

Si	Ti	Zr	Ce	Th
26	9,8	5,3	3,8	3,3

Одновалентные отрицательные ионы:

F	Cl	Br	J
0,6	0,3	0,3	0,2

Двухвалентные отрицательные ионы:

O	S	Se	Te
1,1	0,7	0,5	0,5

В смысле поляризационных свойств нужно довольно резко разграничивать ионы, обладающие электронной оболочкой типа благородного газа, и ионы с иначе устроенными электронными оболочками.

Благородно-газовые ионы обладают, в общем, значительно более устойчивой, менее поляризуемой, электронной оболочкой. Их поле можно с гораздо большим правом считать изотропным, нежели поле ионов с более гибкими и подвижными электронными оболочками.

Поскольку поляризуемость α пропорциональна ионной рефракции, можно, сопоставляя величины ионных рефракций, получить представление об относительных величинах поляризуемости разных типов ионов.

Гораздо большая величина поляризуемости ионов побочных подгрупп по сравнению с благородно-газовыми, становится очевидной, если, напр., сравнить ионные рефракции натрия и серебра:

$$R_{\text{Na}^+} = 0,50^1) \quad R_{\text{Ag}^+} = 4,79.$$

К сожалению, точные значения рефракций ионов побочных подгрупп нам пока известны только в ограниченном числе случаев.

Ионные рефракции благородно-газовых ионов могут быть найдены теоретически, между тем, как для неблагородно-газовых их приходится брать непосредственно из опыта, при чем трудно вполне исключить или вполне точно учесть влияние растворителя.

Тем не менее, в общем несомненно, что ионы побочных подгрупп и вообще ионы с неблагородно-газовой оболочкой и сильнее поляризуют и сильнее поляризуются, чем ионы благородно-газовые. В свете учения о поляризации, развитого, главным образом, Фаянсом, становится понятным, почему ионы побочных подгрупп являются в общем гораздо более типичными комплексообразователями, чем благородно-газовые ионы.

В схеме Косселя, дающей нам объяснение и самого факта комплексообразования и ряда числовых закономерностей, характеризующих это явление, все же остается совершенно невыясненным, почему, напр., Ag^+ , Cu^+ и Au^+ дают комплексы типа двойных солей, устойчивые в водном растворе, а Na^+ , K^+ и т. п. не дают.

Учет величин радиусов не помогает прояснению дела, ибо, например, радиус иона натрия меньше радиуса иона серебра, и, следовательно, Na^+ должен был бы обладать более сильным полем, а следовательно (в предположении, что поле иона прямо-пропорционально заряду и обратно пропорционально квадрату радиуса) и более сильным поляризующим действием, нежели ион серебра. Значит, наблюдаемая на опыте, относительная прочность комплексных солей, образуемых ионами побочных подгрупп, не может быть сводима к поляризующему действию, определяемому только зарядом и радиусом. Здесь сказывается специфическое влияние структуры электронной оболочки. Имеющие место соотношения можно было бы формулировать следующим образом.

При одном и том же заряде и радиусе ионы побочных подгрупп производят гораздо большее поляризующее действие на координированные группы, чем благородно-газовые ионы главных подгрупп.

¹⁾ Приведенная цифра относится к газообразному иону. Рефракция растворенного иона Na^+ составляет 0,20.

Это положение вытекает из сопоставления целого ряда экспериментальных фактов. Так, например, в кристаллической решетке расстояния между ионами Ag^+ и Cl^- (также Br^- и J^-) оказываются значительно меньше суммы радиусов этих ионов. Уклонение от аддитивности здесь больше, чем для солей с благородно-газовыми катионами.

Точно также в пользу высказанного положения говорят данные по окраске, фотохимическим свойствам, электропроводности в кристаллическом состоянии и т. п.

Однако, к сожалению, этот аномально высокий поляризующий эффект ионов побочных подгрупп поддается лишь ориентировочному вычислению, в основе которого лежит представление об однородном электрическом поле.

После всего сказанного, естественно, возникает общий вопрос: каким же образом теория Косселя, не принимающая во внимание явлений поляризации, все же дает нам в основном правильную картину числовых закономерностей координации?

Очевидно, это должно быть объяснено тем, что истинные, пока не поддающиеся точному вычислению значения энергии образования комплексов, которые могут быть рассматриваемы, как суммы кулоновской энергии и энергии поляризации, в общем *симбатны* значениям энергии, вычисляемым по Косселю.

Это дает нам право и впредь пользоваться для ориентировочных расчетов схемой Косселя, беря от нее все, что она может дать, и памятуя о границах ее приложимости.

До сих пор мы ограничивались рассмотрением комплексов типа двойных солей.

Однако, все до сих пор рассмотренные явления и приведенные соображения применимы и к комплексам типа аммиакатов, аминатов и кристаллогидратов (аквосолей).

Поскольку молекулы воды, аммиака и аминов обладают перманентными дипольными моментами, они неизбежно должны притягиваться ионами в силу наличия у последних поля. Это обстоятельство, между прочим, совершенно исключает возможность наличия в водных растворах негидратированных ионов. Так объясняется самый факт координации в случае дипольных молекул. С другой стороны, каждая дипольная молекула при внесении в электрическое поле должна неизбежно испытывать поляризацию, влекущую за собой возникновение дополнительного (индуцированного) дипольного момента.

Поляризуемость молекул может быть в ряде простейших случаев найдена из данных молекулярной рефракции. Такой расчет возможен в тех случаях, когда молекула состоит из какого-нибудь атома, связанного с водородом, для которого рефракция принимается равной нулю или же для тех случаев, где есть какая-либо возможность, оперируя правилами аддитивности, вычислить из общего значения рефракции молекулы ту долю, которая приходится на участок, непосредственно реагирующий с центральным ионом.

При образовании комплексных ионов аммиакатов, аминатов и аквосолей нужно учитывать следующие моменты: а) взаимодействие заряда иона и

перманентного диполя каждой координированной молекулы, б) взаимодействие заряда иона и индуцированного диполя, в) взаимодействие перманентного диполя молекулы с диполем, индуцированным в ионе, г) взаимодействие индуцированного диполя молекулы с индуцированным диполем иона, д) работу возбуждения индуцированных диполей как в молекуле, так и в ионе, е) взаимодействие координированных дипольных молекул друг с другом. Как можно видеть, расчет весьма сложный. Он может быть, действительно, произведен только в очень ограниченном числе случаев и опять-таки, если принять ряд допущений, сильно снижающих ценность расчета. Все же, например, И. А. Казарновский добился удовлетворительных результатов при расчете теплоты образования аммиаката хлористого лития¹⁾.

Помимо необходимости принятия упрощающих допущений, выполнение подобных расчетов упирается в отсутствие ряда необходимых величин, в частности величин поляризуемости для большинства неблагородно-газовых ионов.

Тем не менее, совершенно схематические расчеты позволяют и применительно к комплексам данных типов вывести целый ряд эмпирически установленных закономерностей, а также (как будет показано ниже) открывают Пути для предсказания и отыскания новых фактов.

Так, помимо объяснения самого факта координации, электростатический подход дает возможность объяснить: 1) наблюдающееся на опыте подразделение катионов на преимущественно склонных к комплексообразованию: а) с водой и б) с аммиаком, 2) наблюдающийся на опыте факт наличия в гидратах и аммиакатах ряда элементов более высоких координационных чисел, нежели в комплексах типа двойных солей, 3) способность дипольных ионов, например, OH^- , SCN^- и, в особенности, CN^- к образованию более прочных комплексов по сравнению с простыми ионами типа Cl^- и Br^- , 4) явление увеличения степени диссоциации протонсодержащих дипольных молекул, подробно рассматриваемое нами в главе о кислотных и основных свойствах комплексов, и некоторые другие явления. В частности, электростатический подход дает возможность подойти к качественному объяснению описанного в главе о стереохимии явления *trans*-влияния.

1) Все известные нам аммиакаты можно подразделить на устойчивые в водном растворе и разлагающиеся при растворении в воде. Между этими двумя группами аммиакатов такая же разница, как между так называемыми „комплексными“ и „двойными“ солями (обычное деление старых учебников по химии).

К первой группе относятся аммиакаты тяжелых металлов, дающих неблагородно-газовые ионы, обладающие резко выраженными поляризационными свойствами, а ко второй группе — аммиакаты щелочных и щелочноземельных металлов. В кристаллическом состоянии и те и другие построены аналогично, совершенно так же, как это имеет место и при сравнении кристаллической структуры „двойных“ и „комплексных“ солей. Различное отношение к воде объясняется тем, что при образовании аквосоли (гидрата) из благо-

¹⁾ И. А. Казарновский, Труды IV конфер. по физ.-хим. вопр. Сообщ. о научно-техн. раб. Республ., вып. XXX, стр. 113 (1931).

родно-газового иона и молекулы воды главную роль играет взаимодействие заряда иона и *перманентного* дипольного момента молекулы воды. Между тем, перманентный дипольный момент воды больше, чем у аммиака, так что, естественным образом, происходит образование более устойчивого соединения. Вместе с тем эта схема взаимодействия объясняет и малую „абсолютную“ устойчивость гидратов щелочных металлов, к тому же закономерно убывающую с ослаблением ионного поля, т. е. с увеличением радиуса в ряду $\text{Li} - \text{Cs}$.

Наоборот, при взаимодействии неблагородно-газовых ионов с дипольными молекулами главную роль играют поляризационные явления, а так как поляризуемость NH_3 , измеряемая его молекулярной рефракцией, значительно больше, чем у воды, то становятся понятными наблюдаемые на опыте соотношения.

Ван-Аркель и де-Бур¹⁾ вычислили, что при образовании иона $[\text{AgNH}_3]^+$ выделяется 49 кал, а в случае $[\text{AgH}_2\text{O}]^+ - 41,5$ кал. Если не принимать во внимание поляризации, то гидрат должен был бы быть прочнее, ибо если учитывать только заряд и перманентный диполь NH_3 , то для теплоты образования иона $[\text{AgNH}_3]^+$ вычисляется 40 кал.

Разумеется, если благородно-газовый ион обладает более высоким зарядом и малым радиусом, то его поляризующее действие может достигнуть столь больших размеров, что он все-таки будет давать аммиакаты в водном растворе. Таков случай бериллия (см. стр. 376).

2) По табл. 2 одновалентные ионы должны преимущественно показывать координационное число 2, двухвалентные — 4 и т. п. Для комплексов типа двойных солей это в очень большом числе случаев и соблюдается. Однако, в аммиакатах и гидратах соответствующих элементов, мы часто встречаем более высокие координационные числа. Так, например, мы для серебра знаем соединения с координационным числом 6, для Cu^+ — соединения с координационным числом 3 и т. д.

Это может найти себе объяснение в том, что силы взаимного отталкивания дипольных молекул, сконцентрированных в пределах данной координационной сферы, меньше, чем в случае координированных ионов. В то время как сила расталкивания ионов обратно пропорциональна квадрату расстояния, сила расталкивания диполей обратно пропорциональна четвертой степени расстояния.

3) Чрезвычайная распространенность шестерного типа у цианидов и сравнительная устойчивость этих соединений может быть, по крайней мере отчасти объяснена, с одной стороны, значительной силой притяжения между центральным ионом и ионом-диполем CN^- , а с другой стороны, большой поляризуемостью CN^- .

4) Явление увеличения степени диссоциации молекул H_2O , NH_3 и т. п. и наблюдающиеся при этом закономерности будут подробно рассмотрены в главе о кислотных и основных свойствах комплексов. Наконец, что касается явления *trans*-влияния (см. стр. 421 и далее), то можно подойти к его пониманию следующим образом. Представим себе плоский квадрат $[\text{PtCl}_4]^{--}$ с положительным ионом Pt^{++} в центре и ионами хлора, центры которых

¹⁾ Van Arkel и de Boer, R. XLVII, № 5 (1928).

находятся в углах квадрата. Допустим далее (что вполне вероятно), что заряды в этом ионе распределены совершенно симметрично. Тогда центры тяжести положительных и отрицательных зарядов будут совпадать в центре квадрата. Если заменить один из ионов хлора более сильно поляризуемым ионом, например, ионом брома или иода, то большая поляризуемость вновь введенного иона скажется в смещении центра тяжести отрицательных зарядов в направлении заместителя, находящегося в *trans*-положении к вновь введенному, и тем самым создадутся условия, благоприятные для его лабильзации¹⁾.

Учитывая природу взаимодействия между центральным ионом и координированными группами, легче всего представить себе возникающую асимметрию в расположении зарядов с помощью представления о диполе, индуцируемом в центральном ионе²⁾.

В ионах типа $[\text{PtCl}_4]^{--}$ разумеется нужно учитывать как кулоновское взаимодействие зарядов, так и поляризационные силы, возникающие вследствие взаимной поляризации ионов Pt^{++} и координированных групп.

Ион Pt^{++} индуцирует диполь в каждом из координированных заместителей (в данном случае ионов хлора), а каждый из этих последних индуцирует диполь в центральном ионе.

Поскольку ион $[\text{PtCl}_4]^{--}$ построен совершенно симметрично, диполи, индуцированные в ионе Pt^{++} ионами хлора, взаимно компенсируют друг друга. В результате, в центральном ионе нет диполя (рис. 3а).

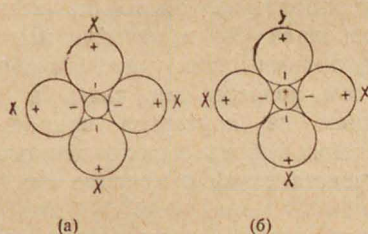


Рис. 3.

Если же ввести вместо иона хлора (или вообще X) какой-нибудь более сильно поляризуемый радикал Y, то дипольный момент, индуцируемый в ионе Pt^{++} этим вновь введенным заместителем уже не будет компенсироваться дипольным моментом, вызываемым противолежащим заместителем и, таким образом, в центральном ионе возникнет диполь (рис. 3б).

Если энергия взаимной поляризации центрального иона и вновь вступившего заместителя будет больше, чем соответствующая величина для центрального иона и исходного заместителя, то диполь будет направлен так, как показано на рис. 6. При обратном соотношении энергий поляризации диполь будет иметь обратное направление. В первом случае будет иметь место ослабление связи заместителя, находящегося в *trans*-положении к вновь введенному, а во втором — укрепление связи.

¹⁾ А. А. Гринберг, Изв. Плат. Инст., 10, 58 (1932); см. также А. А. Гринберг, В. М. Шультман и С. И. Хорунженков, Изв. Плат. Инст., 12, 131 (1935).

²⁾ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, ч. II, стр. 777, Москва, 1935.

Это схематическое представление качественно объясняет явление *trans*-влияния. Остается невыясненным вопрос, будет ли эффект диполя, индуцированного в центральном ионе, достаточно значителен, чтобы объяснить наблюдаемые на опыте эффекты *trans*-влияния.

Ориентировочный подсчет ослабления силы притяжения между ионом двухвалентной платины и ионом хлора, которое имеет место под влиянием второго иона хлора, находящегося в *trans*-положении к первому, показал, что этот эффект очень значителен¹⁾. Таким образом, приведенной схемой вполне можно пользоваться для качественного объяснения *trans*-влияния.

Если же *trans*-влияние рассматривать как поляризационный эффект, то отсюда вытекает ряд следствий:

1) явление *trans*-влияния должно наблюдаться лишь в соединениях, центральный ион которых обладает большой поляризуемостью;

2) „*trans*-активность“ заместителей должна определяться их поляризуемостью;

3) *trans*-влияние должно сказываться не только на подвижности координированных групп, но и на всей совокупности их свойств, которые определяются поляризацией, в частности же на степени диссоциации координированных групп типа RH (см. стр. 447).

Согласно представлениям, развивавшимся, главным образом, Фаянсом, явление поляризации ведет в пределе к переходу типично гетерополярной связи в типично гомеополярную. Было бы весьма важно располагать методами, которые позволяли бы в каждом конкретном случае решать вопрос о природе сил, принимающих участие в образовании комплексного ядра, т. е. судить о том, является ли связь в основном гетеро- или гомеополярной. Одним из критериев природы связи является возможность вычисления каких-нибудь свойств данного соединения на основании определенных представлений о природе сил, связующих его компоненты.

Этот метод применим в очень ограниченном числе случаев. Упомянувшееся выше приложение его к случаю аммиаката хлористого лития позволяет, например, говорить о том, что связь в данном случае в основном гетерополярна.

Более общим в применении, но зато качественным, является метод, основанный на сравнении какого-нибудь измеримого свойства компонентов комплекса до и после комплексообразования.

В качестве измеряемого свойства Фаянс²⁾ в своих обширных работах пользовался рефракцией. Так, он показал закономерное уменьшение рефракции кислорода и хлора в ряде окислов и хлоридов, происходящее под влиянием поля положительного иона. В качестве примера можно, например, привести следующие данные.

Рефракция свободного иона кислорода O^{2-} составляет 7.

Значения рефракции кислорода в комплексных ионах сопоставлены в таблице 8.

¹⁾ А. А. Гринберг, *Acta Physico-Chimica*, Vol. III, № 5, стр. 573 (1935).

²⁾ К. Fajans, *Z. El.* 34, 502 (1928); там же см. ссылки на литературу.

ТАБЛИЦА 8

Молекулярная рефракция
для линии D

	$\text{SiO}_3^{=}$	$\text{PO}_4^{=}$	$\text{SO}_4^{=}$	ClO_4^{-}
R	13,37	16,3	14,84	13,25
Катион . . .	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}	Cl^{7+}
R_O	4,42	4,05	3,70	3,30

Между прочим, мы видим, что под действием поляризации рефракция иона кислорода, уменьшаясь, постепенно приближается к величине, характеризующей неполярно-связанный кислород. Так, для $1/2 \text{ O}_2$ рефракция составляет 2,02.

Подобные же соотношения наблюдаются и на хлоридах

ТАБЛИЦА 9

Молекулярная рефракция некоторых хлоридов (для линии D)

	LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	Cl ₂
R	7,59	?	20,97	26,49	8,52	?	23,20	28,15	11,64
Катион	Li^{+}	Be^{++}	B^{+++}	C^{4+}	Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	—
R_{Cl}	7,4	?	6,97	6,61	8,0	?	7,68	7,01	5,82

Рефракция иона хлора $\text{Cl}^{-} = 9,0$

К сожалению, этот метод не может быть применен к случаю неблагородно-газовых ионов, ибо величины рефракции соответствующих свободных ионов нам в большинстве случаев неизвестны.

Попытки привлечь рефрактометрию к выяснению вопросов, связанных с природой сил комплексобразования, производились уже давно.

Так, уже в 1893 г. Н. С. Курнаков установил, что атомная рефракция платины (вычисляемая по правилу аддитивности) сильно меняется в зависимости от типа соединения ¹⁾. При пересчете его данных применительно к формуле Лоренц-Лорентца получается, что R_{Pt} может колебаться в широких пределах.

Более благоприятно обстоит дело в случае магнитных свойств. Л. Паулинг дал формулу для теоретического вычисления магнитных моментов свободных ионов ²⁾. Эта формула имеет вид:

$$\mu = 2 \sqrt{S(S+1)},$$

где μ — момент, а S — число неспаренных электронов, деленное на два.

¹⁾ Н. С. Курнаков, Ж. 25, 733 (1893).

²⁾ L. Pauling, Am. Chem. Soc. 53, 1367 (1931).

Для целого ряда ионов магнитные моменты, вычисляемые по этой формуле, вполне удовлетворительно совпадают с измеренными на опыте. Приводим данные:

ТАБЛИЦА 10

Ион	μ_s	Набл. момент в водном растворе
K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+}	0,00	0,00
V^{2+} , Cr^{3+}	3,88	3,8—3,9
Cr^{2+} , Mn^{3+}	4,90	4,8—4,9
Mn^{2+} , Fe^{3+}	5,91	5,8
Fe^{2+} , Co^{3+}	4,90	5,3
Co^{2+}	3,88	5,0—5,2
Ni^{2+}	2,83	3,2
Cu^{2+}	1,73	1,9—2,0
Zn^{++}	0,00	0,00

Поскольку для целого ряда ионов теория дает удовлетворительное совпадение с опытом, можно думать, что и для платиновых металлов вычисленные величины близки к истинным.

Наряду с этим, Паулинг вычислил также величины магнитных моментов комплексных ионов, исходя из представления о характере связи.

При гетерополярной связи момент комплексного иона должен по величине совпадать с моментом свободного иона. Такое же положение сохраняется в ряде случаев, если в образовании электронных пар принимают участие электроны s и электроны p . Участие в образовании электронных пар электронов группы d уже приводит к другим величинам моментов. Сопоставляя вычисленные по Паулингу и наблюдаемые на опыте величины магнитных моментов, можно сделать выводы как о типе связи, так, в некоторых случаях, и о пространственной конфигурации комплексного иона. По волново-механическим соображениям Паулинг полагает, что, например, в случае координационного числа 4, наличие тетраэдрической конфигурации обусловлено или ионным характером связи или же участием в образовании электронных пар s и p электронов, появление же плоскостной конфигурации вызывается образованием стойких пар с участием d электронов.

Приведем некоторые примеры использования измерения магнитных свойств для суждения о типе связи. Согласно Паулингу, ионы двух- и четырехвалентной платины должны быть парамагнитны и обладать моментами 2,83 и 4,90 (в магнетонах Бора). Между тем, согласно данным А. Гринберга, Я. Дорфмана и И. Кикоина¹⁾, все изучавшиеся в смысле магнитной восприимчивости комплексные соединения двух- и четырехвалентной платины оказались диамагнитными. Тем самым можно сделать

¹⁾ А. А. Гринберг, Изв. Плат. Инст. 10 (1932).

вывод, что в платиновых комплексах неизменных ионов платины не имеется. Во всяком случае ионы эти очень сильно поляризованы, так что они утрачивают свойства, которыми должны были бы обладать в свободном состоянии. Очевидно, связь по характеру близка к гомеополярной.

Соединения палладия также диамагнитны, но в меньшей степени, чем соединения платины. В некоторых из них обнаруживается даже остаточный парамагнетизм.

На этом основании можно говорить о меньшем отклонении палладия от состояния иона, нежели в случае платины.

Железо в соединениях $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ связано с цианом, повидимому, тоже гомеополярно, ибо момент $K_4[Fe(CN)_6]$ равен нулю ($\mu Fe^{++} = 4,90$), а момент $K_3[Fe(CN)_6]$ равен 2,0 (теоретически для $Fe^{+++} = 5,91$).

Вообще, комплексные цианиды, повидимому, все скорее гомео-, чем гетерополярны, ибо почти все они дают моменты или равные нулю или близкие к нулю. Наоборот, связь Fe^{+++} со фтором должна быть охарактеризована, как гетерополярная, ибо момент $(NH_4)_2[FeF_5H_2O]$ равен 5,97, при теории для $Fe^{+++} = 5,91$ ¹⁾.

Дальнейшее развитие магнитометрических исследований представляется в высшей степени желательным с точки зрения учения о природе сил комплексобразования.

Следует всегда помнить, что деление типов связи на гетеро- и гомеополярный не является абсолютным. Действительно, в главе о кислотных и основных свойствах, мы будем иметь случай убедиться в том, что хотя, как только что было показано, в соединениях платины (также родия, иридия, кобальта и т. п.) нет *неизменных* свободных ионов, тем не менее центральные атомы все же до некоторой степени сохраняют свойства ионов, как это, напр., видно на примере закономерностей усиления степени диссоциации координированных групп.

Необходимо отметить, что, наряду с идущим от Косселя и Магнуса электростатическим подходом к вопросу о природе сил комплексобразования, делались также попытки распространить на область комплексов представления теории Льюиса.

Из таких попыток заслуживает внимания теория Сиджвика²⁾. Сиджвик считает, что координативная связь, по существу, есть частный вид ковалентной (гомеополярной) связи, характеризующейся вообще возникновением электронной пары. В отличие от основной схемы Льюиса, где каждый из соединяющихся компонентов предоставляет для пары по одному электрону, Сиджвик принимает, что при координативной связи оба электрона берутся от одного из компонентов, при чем дающий компонент обозначается, как донор, а принимающий, как акцептор. Координационное же число есть не что иное, как число неполярных связей. Согласно Сиджвику, при образовании комплексов имеет место реализация тенденции к образованию устойчивых электронных конфигураций типа благородных газов.

¹⁾ L. Pauling, Am. Soc. **53**, стр. 1398 (1931); см. также W. Biltz, Z. a. Ch. **164**, 245 (1927) и Ван-Аркель, „Химическая связь“, стр. 138.

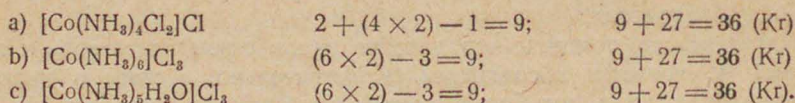
²⁾ N. V. Sidgwick, Z. El. **34**, 445 (1928).

Сиджвик показал, что множество комплексов может быть формулировано на основе такого представления, если только принять, что присоединяющийся к центральному атому одновалентный кислотный остаток доставляет ему одну лишнюю электронную орбиту, в то время как насыщенная в обычном смысле, способная к самостоятельному существованию молекула затрачивает по 2 электрона на неполярную связь. При этом, если к центральному атому присоединяется аммиак или амин, то валентность азота соответственно повышается; если присоединяется вода, то происходит повышение валентности кислорода. Если образующийся комплексный ион несет n положительных или отрицательных зарядов, то соответствующее число электронов должно быть вычтено или прибавлено.

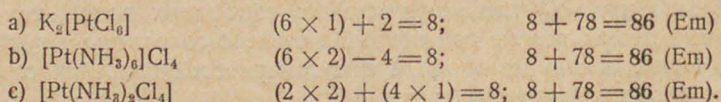
Таким образом, мы получим число электронов, прибавленных к данному центральному атому. Это число, сложенное с порядковым номером центрального атома, обозначается Сиджвиком как эффективный атомный номер данного элемента.

Во многих случаях (но далеко не всегда) получающийся таким путем эффективный атомный номер по величине равен атомному номеру одного из благородных газов.

Так, например, для случая трехвалентного кобальта имеем:



для четырехвалентной платины:



Таким образом, эффективный атомный номер четырехвалентной платины соответствует порядковому номеру эманации.

Ненасыщенность соединений двухвалентной платины, объясняется, по Сиджвику, тем, что у двухвалентной платины эффективный атомный номер равен 84, так что возможно присоединение еще двух электронов.

Однако, например, для хрома эффективный атомный номер не совпадает с порядковым номером благородного газа. Так напр., для $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ имеем:

$$(4 \times 2) + 2 - 1 = 9; \quad 9 + 24 = 33.$$

Теория Сиджвика позволяет чисто формально охватить, на основе сделанного предположения о донорах и акцепторах, значительное число комплексных соединений, однако, она мало дает для объяснения их разнообразных физических и химических свойств, например, устойчивости, преимущественной склонности к образованию аквосолей или аммиакатов, кислотных и основных свойств и т. п.

В заключение мне хотелось бы в нескольких словах остановиться на соотношении между „главными“ и „побочными“ валентностями. Уже в начале этой статьи было указано на то, что „побочное“ сродство в сущности является следствием проявления „главного“ сродства. Что касается

отмечавшегося уже Вернером выравнивания свойств координированных анионов в составе комплексного ядра, то оно с современной точки зрения, повидимому, должно быть объяснено тем, что конечные состояния систем типа *металл — галоген* будут, вообще говоря, одинаковыми, независимо от того, исходить ли из комбинации *атом металла — атом галогена* или из комбинации *ион металла — ион галогена*.

Когда мы, например, имеем систему *Pt (атом) — Cl (атом)*; то процесс взаимодействия сводится к перемещению электрона платины в направлении атома хлора, так что в результате образуется система из двух несовершенных сильно поляризованных ионов. Если же мы имеем систему *Pt (ион) и Cl (ион)*, то происходит обратный процесс перетягивания электрона с иона хлора в направлении иона платины, при чем опять-таки получается система из двух сильно поляризованных ионов.

С этой точки зрения отсутствие разницы в свойствах анионов, получивших заряды от данного центрального атома или от других металлов, столь же естественно, сколько и полная тождественность ионов хлора, симметрично окружающих ион натрия в кристаллической решетке повальной соли.

НОВЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ СТЕРЕОХИМИИ

Со времени последнего издания классического труда Вернера (1923 г.) стереохимическое учение продолжало успешно развиваться. В частности, это в полной мере относится к наиболее интересующей нас стереохимии неорганических соединений. Громадной неотъемлемой заслугой Вернера навсегда останется перенесение в область неорганической химии пространственных представлений, сыгравших (и донныне играющих) столь значительную роль в области соединений углерода. При этом необходимо подчеркнуть, что эти пространственные представления являются не только модельными, но они действительно затрагивают самое существо дела, ибо молекулы, ионы и атомы, из которых построены все тела материального мира, характеризующиеся трехмерностью, также должны иметь три измерения. До Вернера в неорганической химии господствовала только арифметика, после его работ представление о молекулах и ионах пополнилось геометрическим содержанием.

Характерным отличием новейшего периода развития стереохимии является то обстоятельство, что пространственные представления приобрели крупное значение не только в области комплексных соединений, но также и в области простейших неорганических соединений типа воды, аммиака, двуокиси углерода и т. п., а также в кристаллохимии. Это расширение радиуса действия стереохимической доктрины темнейшим образом связано с созданием новых мощных физических методов изучения строения вещества.

Рассмотрение эволюции стереохимических представлений приводит нас к отчетливому пониманию того факта, что представления эти получили первоначальное развитие именно в области органических и комплексных соединений. Ведь идея о том, что молекулы и атомы должны обладать определенной геометрической формой отнюдь не является новой. Ее априорно высказывали уже греческие философы, и она проскальзывает в целом ряде статей выдающихся химиков первой половины XIX века (Дальтон, Волластон, Годэн, Бодримон и особенно Гмелин). Однако, сколь ни остроумны были высказывавшиеся по этому поводу предположения, они не находили отклика в широких кругах химиков, ибо они оставались оторванными от химической действительности. Еще не накопились факты, которые повелительно заставили бы, не находя другого исхода, обратиться к объяснению их путем привлечения стереохимических представлений. Такие факты впервые появились в области органической химии после открытия явления изомерии и, особенно, в результате работ по изучению оптической деятельности органических соединений. Точно также достаточно характерные и устойчивые примеры изомерии в области комплексных соединений послужили непосредственной причиной, побудившей Вернера к перене-

сению сюда стереохимических представлений. Надо сказать, что намечался и другой путь внедрения геометрии в химию, вообще говоря независимый от явлений изомерии, т. е. от потребности дать объяснение факту существования нескольких соединений одного и того же состава, но обладающих различными свойствами.

Этот путь логически вел от кристаллов к молекулам. Если химическое соединение, кристаллизуясь, дает геометрически правильные формы и если, как это подчеркнул Митчерлих в установленном им законе изоморфизма, химически родственные вещества кристаллизуются однотипно, то естественно было предположить, что и мельчайшие составные части соединений, т. е. молекулы и атомы, тоже должны иметь определенную геометрическую форму, при чем форма эта (и симметрия) должна стоять в некотором соотношении к форме и симметрии видимого кристалла. В этом направлении было предпринято довольно много исследований (особенно Гротом), которые однако не привели к ясным результатам в виду того, что соответствующие исследователи не имели достаточно конкретных сведений о природе структурных единиц, из которых фактически построены кристаллы.

Теперь, когда, благодаря рентгенографическому анализу, мы получили возможность выяснить действительную структуру кристаллов и когда мы можем с уверенностью говорить о природе структурных единиц, находящихся в узлах пространственной решетки, мы, наконец, узнали, построены ли кристаллы того или иного вещества из молекул, ионов или атомов, и оказались в состоянии перебросить мост между наблюдаемой структурой кристаллов и свойствами образующих их компонентов.

Но этот путь стал проходимым только в самые последние годы. Поэтому естественно, что сперва стереохимия должна была идти косвенными путями, и основным методом познания правильности или неправильности той или другой пространственной модели служило сравнение теоретически ожидаемого и опытно наблюдаемого количества изомеров, а также появление предвиденной на основании модели оптической деятельности.

Следует поражаться совершенно изумительной плодотворности этой классической модельной стереохимии, а также тому обстоятельству, что все основные модели оказались полностью подтвержденными с помощью вновь открывшейся возможности уже не косвенного, но непосредственного определения конфигурации.

Современная стереохимия характеризуется не одним лишь возникновением новых методов, позволяющих изучать пространственное строение вещества *per se*, а не только на основании количества и свойств его производных при реакциях замещения.

Она дает нам также совершенно новые принципы для отыскания изомеров. Классическая стереохимия трактовала атомы как точки, и подсчет числа изомеров сводился к решению геометрической задачи расположения нескольких равноценных точек около некоторой точки, принятой за центр. Теперь мы знаем, что атом далеко не может быть считаем за точку. Это весьма сложная электромагнитная система, в свою очередь состоящая из ядра и электронов, тоже не могущих быть отождествляемыми просто с точечными зарядами. Учет тонкой структуры атома и свойств его компонентов

(в частности расположения магнитных моментов) привел к открытию нового типа изомерии, которая пока реализована на примере орто- и параводорода. Не может подлежать сомнению, что усовершенствование методов исследования позволит в дальнейшем обнаружить множество изомеров этого типа, предвидимых теорией.

Кроме сказанного, характерной чертой новейшего периода стереохимии является гораздо более широкое использование пространственной конфигурации соединений для объяснения характера и особенностей их химического реагирования. До сих пор стереохимия была по существу, главным образом, стереостатикой, хотя ее творцы (в особенности Лебель) полностью отдавали себе отчет в том, что принимаемые ими стабильные группировки атомов вовсе не являются застывшими и абсолютно неподвижными. Расположенные в тетраэдре или октаэдре группы отнюдь нельзя считать как бы прикрепленными к занимаемому ими месту. Все они находятся в состоянии непрерывного движения, и лишь их средние положения отвечают данной конфигурации.

В этой подвижности групп или радикалов и лежит принципиальное объяснение с большей или меньшей легкостью идущих молекулярных перегруппировок, *Вальденовской* инверсии и т. п. Сейчас стереостатика постепенно пополняется динамическими данными, притом как по отношению к каждому данному соединению, взятому как таковое, так и (эти два явления тесно связаны) по отношению к способности взаимодействовать с другими молекулами. Здесь стереохимия уже тесно переплетается с учением о формах химической связи. Из дальнейшего мы увидим, что даже на настоящей ступени развития уже сказывается возможным установить некоторую связь между пространственной конфигурацией данной молекулы и свойствами образующих ее составных частей (ионов или атомов).

Переходя от этого общего вступления к рассмотрению конкретных достижений стереохимии неорганических соединений мы в отдельности рассмотрим как работы, ведшиеся далеко неисчерпавшими своей плодотворности методами классической стереохимии, так и работы, связанные с применением новых методов исследования. Кроме того, мы остановимся также на связи между пространственным строением и химической реактивностью.

А. КЛАССИЧЕСКАЯ СТЕРЕОХИМИЯ

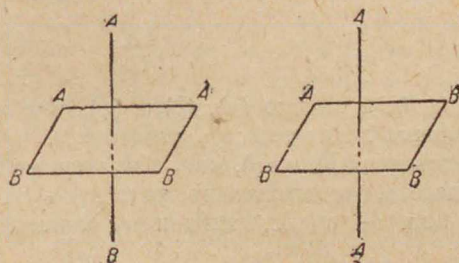
Наиболее часто встречающимся предельным координационным числом попрежнему остается шесть. Энергетического и геометрического обоснования координационного числа мы уже касались в главе о природе сил комплексообразования. Все имеющиеся пока данные с полной определенностью говорят в пользу данной Вернером пространственной интерпретации координационного числа 6.

Дальнейшая проверка следствий октаэдрической модели велась, главным образом, в следующих направлениях: 1) попытки получения вытекающих из модели геометрических изомеров, 2) попытки оптического активирования соединений, теоретически долженствующих быть оптически деятельными, 3) синтез недостававших до сих пор членов переходных рядов типа Вернера-Миолати и, наконец, 4) проверка октаэдрической модели путем рент-

географического анализа и других физико-химических методов. Остановимся в отдельности на каждом из перечисленных пунктов.

Что касается получения новых серий изомеров, то в первую очередь должны быть упомянуты произведенные в Платиновом Институте Академии Наук исследования И. И. Черняева над нитритами четырехвалентной платины¹⁾. Эти работы очень много дали в смысле дальнейшего углубления и развития теории Вернера. Действительно, в то время как геометрическая изомерия у соединений, относящихся к классу тетраминов типа $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2] \text{X}_n$, где n зависит от валентности центрального атома, изучена на огромном количестве производных трехвалентного кобальта и трехвалентного хрома, другие требуемые теорией виды геометрической изомерии изучены сравнительно мало. Начать с того, что изомерии тетраминов не было известно даже для столь типичного комплексообразователя, как четырехвалентная платина. Далее, очень слабо представлена изомерия диаминов типа $[\text{Me}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$, которая принципиально ничем не отличается от случая тетраминов. В оригинальном тексте имеются лишь указания на изомерию соединений четырехвалентной платины состава $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$, при чем, однако, указывается на то, что конфигурация этих изомеров, получающихся путем окисления соответствующих изомеров двухвалентной платины, *непосредственно* не определена. Кроме того, упоминается описанная Делепином изомерия тетрахлоро-дипиридиновых соединений трех- и четырехвалентного иридия. Наконец, сюда же примыкают изомерные диоксалато-диакво-соединения хрома $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Me}$ и производящиеся от этих последних соли диоксалато-акво-гидроксо-ряда $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})] \text{Me}_2$.

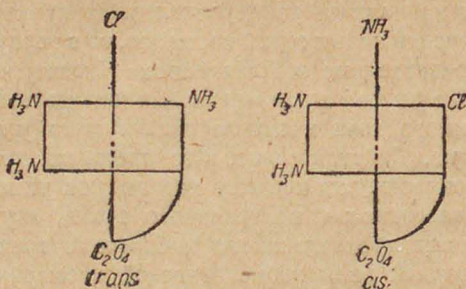
Для соединений триацидо-триаминового ряда в случае простейшей группировки состава MeA_3B_3 , т. е. с тремя одинаковыми координированными молекулами и тремя одинаковыми же кислотными остатками, теория позволяет предвидеть существование двух изомеров:



В основном тексте описано только два случая подобной изомерии (стр. 338), при чем ни в одном из них не было дано доказательство строения. Сюда же должен быть отнесен полученный самим А. Вернером в двух изомерных формах хлоро-оксалато-триамин-кобальтиак $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{C}_2\text{O}_4\text{Cl}]$. Индигово-синие кристаллы этого состава, полученные действием шавелевой кислоты на дихросоль, имеют строение *trans*, а красно-фиолетовые, обра-

¹⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. 4, 5, 6, 7 и т. д.

зующиеся, при действии крепкой HCl на соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{C}_2\text{O}_4\text{OH}]$, строение *cis*.

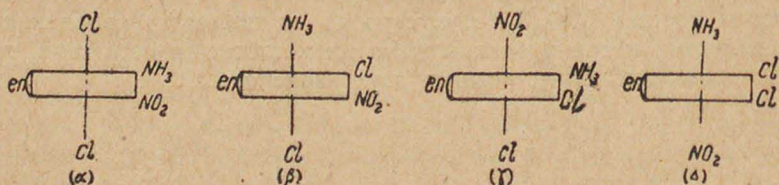


Вот, собственно, все, что было известно относительно геометрической изомерии солей, не относящихся к тетраминовому ряду.

Между тем, октаэдрическая модель позволяет предвидеть большое разнообразие стереоизомерных форм, число которых должно увеличиваться по мере варьирования заместителей, непосредственно связанных с центральным атомом. Для случая, когда центральный атом соединен с шестью различными заместителями, теория предвидит 15 изомеров.

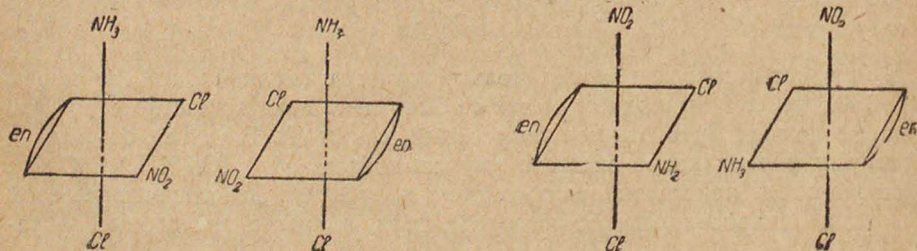
Работы И. И. Черняева и были направлены к восполнению указанных пробелов, притом как в смысле осуществления теоретически-мыслимых видов изомерии, так и в смысле разработки новых методов определения конфигурации.

Им, например, были синтезированы соединения состава $[\text{Pt}(\text{en})\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, для которого теория Вернера предвидит возможность существования следующих изомеров:



Три из этих соединений, а именно (α), (β) и (γ), уже получены, при чем даны вполне убедительные доказательства строения¹⁾.

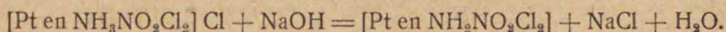
В частности, соединения (β) и (γ), способные существовать в энантиомерных формах, удалось, действительно, расщепить на оптические антиподы, конфигурация которых представлена на прилагаемом чертеже:



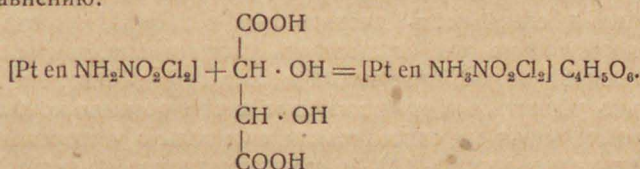
¹⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. 6, 23—55 (1928).

Интересен самый метод, с помощью которого было осуществлено это расщепление. Как будет подробно рассмотрено в главе о кислотных и основных свойствах комплексов, аммиакаты четырехвалентной платины вообще способны взаимодействовать со щелочами по схеме: $R-PtNH_3 + OH' = R-PtNH_2 + H_2O$.

Получающиеся при этом амидосоединения, будучи основаниями, с легкостью растворяются в кислотах, давая соли соответствующих аммиакатов. Для случая разбираемых здесь триаминов реакция идет так:

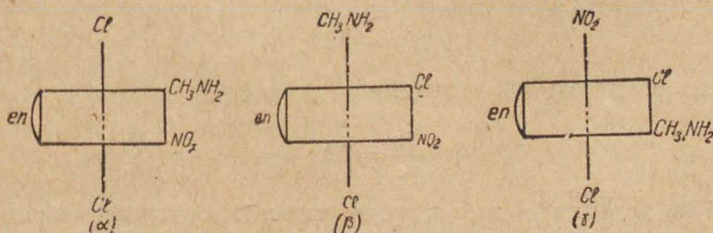


Амидодиамины, будучи обработаны винной кислотой из расчета на образование кислой виннокислой соли, переходят в раствор, при чем происходит реакция по уравнению:



При стоянии из раствора постепенно выпадают кристаллы кислой виннокислой соли, обладающей довольно слабым правым вращением. При действии на этот битартрат щелочи (аммиака) он вновь может быть переведен в амидодиамин и таким образом освобожден от оптически деятельного кислотного остатка. Растворение амидодиамина в соляной кислоте привело к получению снежно-белого хлорида первоначального состава (β), но уже оптически-деятельного ($M_D = -234^\circ$). Таким образом, амидореакция чрезвычайно облегчает самый процесс расщепления, позволяя быстро и легко менять кислотные остатки. Совершенно таким же путем было осуществлено оптическое активирование γ -изомера, при чем в этом случае удалось выделить оба антипода. Молекулярное вращение для более легко выделяемого правого антипода дало величину $M_D = +357^\circ$. Левый антипод показывал совершенно отчетливое противоположное вращение, по абсолютной величине однако недостижавшее 357° , ввиду неполноты отделения.

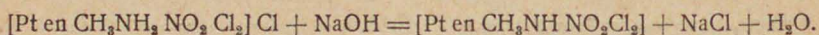
Точно также И. И. Черняеву удалось синтезировать соответствующие производные четырехвалентной платины, заключающие вместо молекулы аммиака молекулу метиламина, и доказать их строение¹⁾. Координационные формулы этих соединений изображены на прилагаемом чертеже:



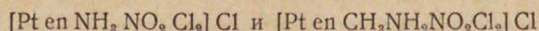
¹⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. 8, 37 (1931)

И в данном случае соединение γ удалось расщепить на оптические антиподы с помощью совершенно аналогичного приема, используя тот факт, что комплексно-связанный метиламин CH_3NH_2 способен, на подобие аммиака, при действии щелочи терять один водород, переходя в метилимид CH_3NH , ведущий себя совершенно так же, как и находящаяся в комплексе амидная группа NH_2 .

Уравнение соответствующего „имидопревращения“ имеет следующий вид:



Свойства получаемых, таким образом, имидотел (а также вышеупомянутых амидотел) будут рассмотрены ниже (см. стр. 437). Здесь достаточно указать на то обстоятельство, что имиды в точности повторяют свойства амидов, в том числе и способность растворяться в винной кислоте, давая, таким образом, возможность как осуществить расщепление, так и заменить оптически-деятельный анион недеятельным кислотным остатком и тем самым окончательно убедиться в происшедшем активировании комплекса. Эти изомерные тройки (пока не синтезирован еще только четвертый возможный по теории Вернера изомер (Δ) и его метиламиновый аналог) представляют собой крупный прогресс в химии комплексов, ибо до этих работ мы имели только пары геометрических изомеров. Но они представляют интерес не только самым фактом своего существования, но также в силу того обстоятельства, что на них можно с успехом изучать некоторые проблемы, связанные с явлением оптической деятельности. В частности, на их примере можно проследить влияние на оптическую активность геометрической изомерии, ибо изомеры (β) и (γ) соединений состава



совмещают геометрическую изомерию с асимметрическим строением. Оказалось, что геометрическая изомерия, т. е. иначе говоря перестановка заместителей около центрального атома, очень сильно отражается на величине, знаке вращения и коэффициенте вращательной дисперсии оптически-деятельных соединений. Так, например, при действии винной кислоты на амидодиамин, отвечающий изображенному на стр. 392 граневому триамину состава $[\text{Pt en NH}_2 \text{NO}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}$ (β) выделяется битартрат, представляющий собой комбинацию левовращающего комплексного иона с анионом винной кислоты (символ — $+$). Молекулярное вращение освобожденного от тартрат-иона комплекса (хлорид) составляет

$$M_D = -234^\circ;$$

коэффициент вращательной дисперсии

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_c} = 2,0.$$

Изомерный же триамин (γ) дает в тех же условиях битартрат, образованный сочетанием правовращающего комплекса с винной кислотой (символ $+$ $+$). Молекулярное вращение

$$M_D = +357^\circ,$$

т. е. значительно выше, чем в предыдущем случае.

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_c} = 2,31^1).$$

Подобные же различия в свойствах обнаруживают и метиламиновые производные, при чем, однако, пространственно-аналогичные соединения, различающиеся только тем, что молекула аммиака заменена молекулой метиламина (при сохранении одинаковой конфигурации) различаются по растворимости битартратов. В то время как γ -изомер состава $[\text{Pt en NH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ дает с винной кислотой более трудно-растворимую комбинацию, характеризующуюся символом $++$, соответствующий метиламиновый изомер дает комбинацию $-+$ ²⁾. Это обстоятельство представляет значительный интерес в связи с высказывавшимся Вернером предположением о том, что одинаковым образом пространственно-конфигурированные комплексные ионы дают с одним и тем же оптически-деятельным анионом более трудно растворимые комбинации, характеризующиеся одними и теми же символами (см. стр. 356). Если бы предположение Вернера было правильно, то это означало бы, что пространственная конфигурация правовращающего аммиачного γ -изомера однозначна с таковою же левовращающего метиламинового. Подобные же отношения наблюдаются и в ряде других случаев: так, например, если руководствоваться оптическим символом трудно-растворимой комбинации, то приходится прийти к выводу, что пространственная конфигурация левовращающего иона $[\text{Co(en)}_3]^{+++}$ аналогична таковой же правовращающего иона $[\text{Rh(en)}_3]^{+++}$, и наоборот. Надо признать, что если бы гипотеза Вернера была правильна, то мы имели бы мощное орудие для суждения о наличии или отсутствии в каждом данном случае Вальденовского обращения.

Иегер изучал кристаллографически рацематы и антиподы триэтилендиаминовых солей кобальта и родия³⁾. Он нашел, что эти соли вполне изоморфны, так что ион $[\text{Rh(en)}_3]^{+++}$ может в решетке эквивалентно замещать ион $[\text{Co(en)}_3]^{+++}$. Если же кристаллографически сравнить выпадающие в первую очередь более трудно-растворимые тартраты ионов $[\text{Rh(en)}_3]^{+++}$ и $[\text{Co(en)}_3]^{+++}$, то оказывается, что налицо нет не только изоморфизма, но даже и черт сколько-нибудь близкой аналогии. На этом основании Иегер высказался против Вернеровского предположения. В последнее время вопрос получил новое освещение в интереснейшей работе Делепина и Шаронна⁴⁾. Исходя из того, что, согласно Вернеру, $[\text{Co(en)}_3]^{+++}$ имеет ту же конфигурацию, что и $[\text{Rh(en)}_3]^{+++}$, авторы сделали попытку получить оптически-деятельные рацематы путем взаимодействия одноименно вращающих бромидов $[\text{Rh(en)}_3]\text{Br}_3$ и $[\text{Co(en)}_3]\text{Br}_3$. Попытка увенчалась блестящим успехом: соответствующие рацематы, действительно, были получены, химически и оптически охарактеризованы. Их оптическая деятельность, обусловленная неполной компенсацией вращений (в этом, собственно,

¹⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. 6, 40 и далее (1928).

²⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. 8, 48 (1931).

³⁾ M. Jaeger, Rec. Trav. chim. 38, 196 (1919).

⁴⁾ M. Delépine et R. Charonnat, Bull. Soc. franç. Miner. 53, 73 (1930).

единственная разница между комбинацией $1[\text{Rh}(\text{en})_3]\text{Br}_3 + 1[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$ по сравнению с „нормальной“ недеятельной комбинацией $1[\text{Rh}(\text{en})_3]\text{Br}_3 + 1[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$, приблизительно (с точностью до $1,5-2^\circ$) равна алгебраической сумме вращений обоих комплексных ионов-компонентов соединения. Эти в высшей степени эффектные данные, в противоположность результатам Иегера, определенно говорят в пользу гипотезы Вернера и во всяком случае подтверждают его мнение о том, что изменение знака вращения отнюдь не означает обязательного изменения конфигурации. Метод, примененный Делепином и Шаронна, следует рассматривать, как очень существенное независимое дополнение к эмпирической правильности Вернера; которая сама по себе все же нуждается в дальнейшей экспериментальной разработке хотя бы потому, что физико-химически не совсем ясно, почему частный случай более трудной растворимости в водном растворе должен иметь значение совершенно общей правильности. Закономерность Вернера, несомненно, должна быть изучена и для неводных растворов. Но каков бы ни был результат дальнейших исследований, работа Делепина и Шаронна еще раз подтвердила наличие у Вернера гениальной способности к предвидению.

Чрезвычайно любопытно, что происходящий под действием щелочи переход аммиаков в амиды (или соответственно аминов в имиды) сопровождается резким изменением знака и (величины) вращения (амидо-инверсия). Левовращающий γ -изомер состава $[\text{Pt}(\text{en})\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ дает правовращающий амид, который по нейтрализации кислотой вновь дает исходное левовращающее соединение¹⁾.

Этот процесс тесно связан с изучавшимся А. А. Гринбергом изменением окраски аммиаков четырехвалентной платины в результате амидореакции²⁾ и находит себе аналогию в работах Levene'a, обнаружившего явление инверсии при реакции нейтрализации некоторых оптически деятельных органических кислот³⁾.

В соответствии с только что сказанным, нет оснований утверждать, что явление инверсии и в данном случае связано с обязательным изменением пространственной конфигурации комплекса. И. И. Черняевым были высказаны весьма интересные представления о механизме явления амидоинверсии⁴⁾.

Далее, произведенные в Платиновом Институте Академии Наук работы И. И. Черняева привели к получению неизвестных до той поры *cis*-тетраминов четырехвалентной платины. Согласно теории Вернера, эти соединения необходимо должны существовать, а между тем до последнего времени соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ известна только в одном видоизменении, полученном Гро путем окисления хлорида первого основания Рейзе. Правда, *cis*-строение должны иметь сульфато-тетраммины, описанные Клеве еще в 1872 г., но структура этих соединений нуждается в дальнейшем подтверждении. Кроме того, сульфато-тетраммины, будучи циклически построен-

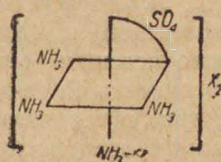
¹⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. 6, 40 (1928).

²⁾ А. А. Гринберг, Z. a. Ch. 133, 333 (1924).

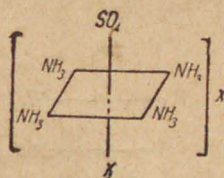
³⁾ Р. А. Levene, J. biol. Chem. 75, 337 (1927) и 81, 687 (1928).

⁴⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. 6, 50 (1928).

ными соединениями, должны существовать только в одном видоизменении, изображенном на прилагаемом чертеже:



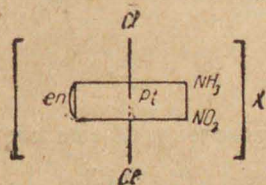
Однако, эти соединения Клеве могут иметь и иное строение, а именно:



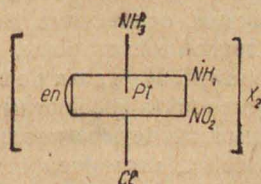
т. е. в них одна валентность сульфатогруппы может быть насыщена в пределах внутренней, другая же в пределах внешней сферы. Вопрос может быть разрешен путем тщательного изучения функции кислотных остатков X в соединениях этого типа.

Черняеву удалось синтезировать *cis*-тетрамин, основываясь на установленной им закономерности *trans*-влияния, которая будет рассмотрена ниже (см. стр. 421).

Исходя из смешанных триаминов, им приготовлен целый ряд представителей класса *cis*-тетраминов. Так действие NH_3 на триамин



приводит к образованию тетрамина¹⁾:

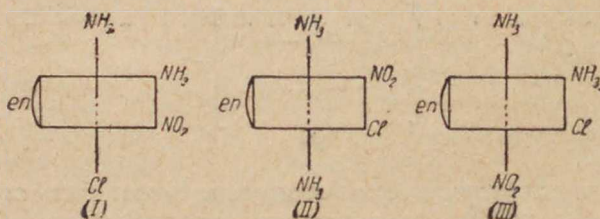


Cis-положение кислых групп в этом тетраmine доказывается: 1) способом получения, 2) расщеплением на оптические антиподы и 3) характером

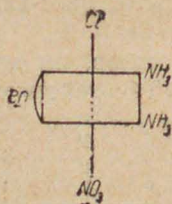
¹⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. 6, 23 (1928).

продуктов, получаемых при восстановлении. Проведенное в мягких условиях восстановление этого соединения приводит к потере одного аммиака и одного хлора, расположенных на одной координате (потеря одной координаты характеризует переход октаэдра четырехвалентной платины в плоский четырехугольник двухвалентной) и, следовательно, к получению триамина $[\text{Pt en NH}_3\text{NO}_2]\text{X}$. Многочисленные опыты показали, что восстановление соединений Pt^{IV} в соединения Pt^{II} всегда протекает по этой схеме.

Совокупность указанных трех путей позволяет определенно утверждать не только, что данный тетрамин представляет собой *cis*-тетрамин (*trans*-тетрамин не дал бы оптической деятельности), но и что из трех теоретически-возможных геометрических изомеров *cis*-тетрамина данного состава:

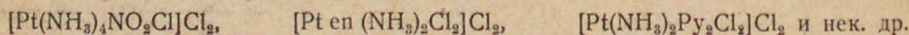


полученному соединению принадлежит конфигурация (I). Выбор, собственно, приходится делать только между конфигурациями I и III, ибо II, как и *trans*-тетрамин,



оптически недейтелен.

Кроме упомянутого, приготовлены еще следующие *cis*-тетрамины:



Строение их всех строго доказано упомянутыми способами.

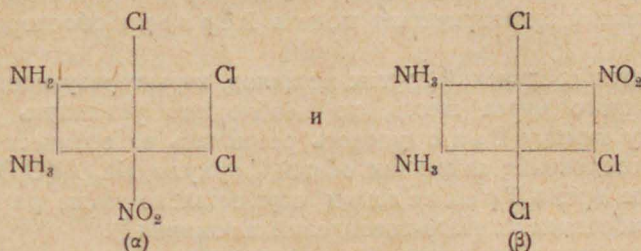
Основными методами определения строения комплексных соединений являются, с одной стороны, реакции, основанные на получении циклически-построенных производных, с другой же стороны, расщепление на оптические антиподы. К этим двум методам И. И. Черняев прибавил еще один, позволивший в первую очередь установить абсолютным образом стерическую конфигурацию изомерных диаминов четырехвалентной платины¹⁾. Метод этот основан на принципе Кернера, играющем столь важную роль при определении строения двузамещенных производных бензола. Суть метода состоит в том, что *cis*- и *trans*-изомеры состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ должны при замещении одного хлора каким-либо другим кислотным остатком или нейтраль-

¹⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. 8, 67 (1931).

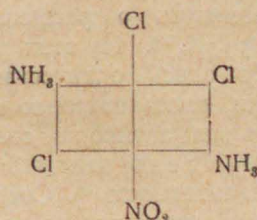
Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
399	-2 сверху	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4]$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$

Заказ 1509,

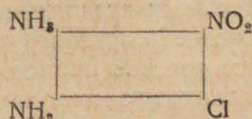
ной молекулой дать различное число изомерных производных. Так, при замещении одного хлора на нитрогруппу, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4]$ cis (соль Клев^е) должна дать два изомера строения:



между тем как $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ trans (соль Жерара) может дать только одно производное:



Это последнее соединение известно уже давно, оба же производных соли Клев^е приготовлены И. И. Черняевым¹⁾. Соединение (α) получено при действии азотной кислоты на соль Пейроне. Соединение (β) получено путем окисления хлором cis-нитрохлорида двухвалентной платины, имеющего строение:



Весь этот новый мир смешанных соединений четырехвалентной платины, содержащих различные амины и различные кислотные остатки, раскрылся благодаря разработанной в Платиновом Институте методике получения смешанных ди-, три-, и тетраминов двухвалентной платины (см. ниже), а также благодаря разработке методики окисления этих производных двухвалентной платины в соединения четырехвалентной.

Если, благодаря работам Л. А. Чугаева и его сотрудников, удалось получить долгое время остававшиеся неизвестными пентамины четырехвалентной платины состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_3$ при $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ и OH , то в настоящее время получены уже и смешанные пентамины со сложной аминной частью молекулы, например $[\text{Pt en}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{X}_3$, а также смешанные гексамины общей формулы $[\text{Pt en}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_4$ ²⁾.

¹⁾ И. И. Черняев, там же, стр. 65.

²⁾ И. И. Черняев и А. Н. Федорова, Изв. Плат. Инст. 8, 73 (1931).

Если прибавить к этому большое разнообразие смешанных *cis*- и *trans*-тетраминов, содержащих как различные амины, так и различные кислотные остатки, а также приведенные на стр. 404 данные рентгенографических исследований, то станет очевидным, что именно на соединениях четырехвалентной платины октаэдрическая модель Вернера обоснована особенно прочно.

Что касается соединений других металлов, характеризующихся наличием координационного числа шесть, то необходимо упомянуть о том, что финляндскому химику Валью удалось расщепить на оптические антиподы триоксалато-соединения алюминия общей формулы $\text{Me}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^1$. В самое последнее время Тредвеллом осуществлено также расщепление на антиподы трибренцкатехинато-соединений алюминия²).

Эта последняя работа интересна между прочим тем, что она подтверждает предположение Вейнланда о том, что в этих последних соединениях алюминию принадлежит координационное число 6.

Далее, необходимо упомянуть о расщеплении на антиподы солей $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ ³) и $[\text{Ni}(\text{Dp})_3]\text{X}_2$ ⁴). Из этих работ особый интерес представляет случай меди, ибо здесь оптическая асимметрия обусловлена наличием двух молекул воды, расположенных в *cis*-положении.

При попытке расщепить на антиподы соединения, содержащие ион $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{++}$, Пфейффер и Квель наткнулись на своеобразный эффект индуцированной оптической активности⁵). Соединения $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{X}_2$ не поддаются расщеплению обычным путем так же, как и их аналоги, в которых этилендиамин заменен фенантролином или дипиридиллом. Если же прибавить к водному раствору шестиводного β -камферсульфоната цинка 3 молекулы α -фенантролина (или соответственно 3 молекулы α -дипиридила), то наблюдается значительное уменьшение вращения. Если проделать тот же опыт, взяв вместо β -камферсульфоната шестиводный бромкамферсульфонат цинка, то также наблюдается аналогичный эффект с той разницей, что здесь имеет место повышение вращения (как с фенантролином, так и с дипиридиллом). Подобное же явление происходит и при действии фенантролина или дипиридила на цинковую соль хинной кислоты (*Chinasäure*). Во всех этих случаях образуются комплексные соли типа $[\text{Zn}(\text{Ph})_3]\text{X}_2$ или $[\text{Zn}(\text{Dp})_3]\text{X}_2$ с асимметрическим катионом. Если вместо фенантролина или дипиридила действовать на цинковые соли оптически-деятельных кислот аммиаком, пиридином или этилендиамином, то это не отражается на исходном вращении⁶).

Точно также активирование цинка может быть достигнуто добавлением α -фенантролина к эквимолекулярному раствору хлоргидрата цинхонина и сернокислого цинка, а также к раствору ZnSO_4 и сернокислого стрихнина.

Таким образом, оптическая деятельность может быть индуцирована как

¹) W. Wahl, Ber. 60, 399 (1927).

²) Treadwell, Helv. chim. Acta XV, 1049 (1932).

³) W. Wahl, Acta Soc. Sci. Technica 14, 1 (1928).

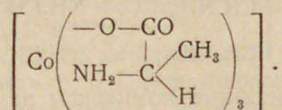
⁴) G. Morgan и F. Burstall, J. Chem. Soc. Lond. 2213 (1931).

⁵) P. Pfeiffer и Quehl, Ber. 64, 2067 (1931) и 65, 560 (1932).

⁶) Повидимому асимметрия иона $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{++}$ оказывается недостаточной, чтобы вызвать вращение (ср. никкель). А. Г.

оптически-деятельными анионами, так и катионами. Эффект имеет место для различных длин волн.

Асимметрический синтез оптически-деятельных комплексных соединений, по Лею, может быть осуществлен также при действии оптически-деятельных заместителей внутренней сферы. Так, при действии d-аланина на соединения трехвалентного кобальта Лей получил, в полном согласии с более старыми данными относительно аналогичных гликоколловых комплексов (см. стр. 338), две соли состава



Одна из этих солей красного, другая — фиолетового цвета¹⁾. Как и гликоколловые производные, эти соли, повидимому, стоят друг к другу в отношении cis-trans-изомерии. Обе соли обнаруживают очень сильное левое вращение. Наоборот, соответствующие комплексы с l-аланином показывают столь же сильное правое вращение.

Фиолетовые соли:

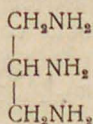
- а) кобальт (+) аланин (M) = — 1315°
- б) кобальт (—) аланин (M) = + 1330°

Красные соли:

- а) кобальт (+) аланин (M) = — 472°
- б) кобальт (—) аланин (M) = + 475°

Лей полагает, что в данном случае произошло активирование атома кобальта за счет неодинаковой скорости возникновения обоих стереоизомеров, обусловленной асимметрией аланина. Мне, однако, представляется, что эти реакции подлежат еще дальнейшему исследованию, принимая во внимание, что явления изменения знака и величины вращения имеют место и на соединениях двухвалентной платины и двухвалентного палладия с оптически-деятельным пропилендиамином²⁾. Большая величина экзальтации вращения на соединениях Лея может быть обусловлена просто окраской комплексов. Во всяком случае этот очень интересный метод активирования еще нуждается в проверке.

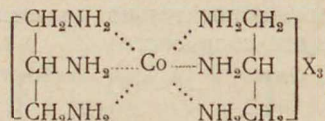
Большой интерес представляют приготовленные английскими химиками Манном и Попом соединения, заключающие заместители, способные занимать три и даже четыре координационных места. Таковыми являются 1,2,3-триаминопропан



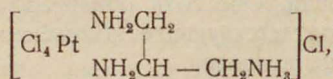
¹⁾ Н. Лей, В. 59, 2713 (1926).

²⁾ L. Tschugaieff и Sokoloff, В. 40, 3461; 42, 55.

триамино-триэтиламин $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ и его ближайший аналог триамино-трипропиламин. С никкелем и кобальтом триамино-пропан дает комплексы типа $[Ni(ptn)_3]X_2$ и $[Co(ptn)_3]X_3$ ¹⁾. В частности, для кобальта получены хлорид, роданид и сульфат основания $[Co(ptn)_3](OH)_3$. Пространственное строение этих любопытных соединений может быть схематически представлено следующим образом:

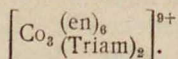


Попытки расщепить подобные комплексы на оптические антиподы дали пока недостаточно определенные результаты. Получены также соединения триаминопропана с Cu^{II} , Pt^{IV} и Pt^{II} . При взаимодействии с $H_2[PtCl_6]$ хлоргидрат триаминопропана дает соединение, имеющее строение:



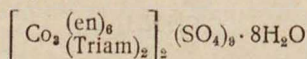
в котором, стало быть, триаминопропан занимает 2 координационных места (третья аминогруппа связана с HCl). Строение подтверждено расщеплением на антиподы, при чем асимметрия углеродного атома в данном случае обусловлена побочной валентностью²⁾.

Комплексные соединения двухвалентной платины, заключающие триаминотриэтиламин будут рассмотрены в связи с соединениями, характеризующимися координационным числом 4. Здесь мы остановимся лишь на полученных Иегером и Кетсом производных триаминотриэтиламина, представляющих значительный общий интерес. Комплексы эти были синтезированы при взаимодействии триамино-триэтиламина (Triam) с диэтилендиаминными кобальтиаками праэо- или виолеоряд³⁾. С помощью двух молекул триаминотриэтиламина, занимающего в данном случае 3 координационных места, можно связать воедино три комплексных иона, при чем получаются девятивалентные катионы типа:



Описан целый ряд солей типа $\left[Co_3(en)_6(Triam)_2 \right] X_9$, где $X = Cl, J, NO_3, ClO_4$, а также смешанные соли с разными X . Так как ни в одном случае невозможно было добиться расщепления на оптические антиподы, авторы вывели заключение о *trans*-конфигурации этих солей.

Очень большой интерес представляет произведенное авторами измерение молекулярной электропроводности соли:



¹⁾ ptn = триаминопропан.

²⁾ Mann, Soc. 1927, 1224.

³⁾ Jaeger и Koets, Z. a. Ch. 170, 347 (1928).

Уже при разведении $m/53,22$ молекулярная электропроводность составляет 1210 mho.

„Многоионность“ солей этого типа подтверждается также чрезвычайно сильным коагулирующим действием на золь As_2S_3 .

Работами французского химика Шаронна заново создана стереохимия рутения. Шаронна удалось получить характерные соединения рутения с координационным числом 6, вполне аналогичные соответствующим соединениям Rh и Ir, в частности комплексные триоксалаты типа $K_3[Ru(C_2O_4)_3]$ и ряд их производных, например, продукты, получающиеся при замещении части C_2O_4 пиридином.

Им же получены геометрически-изомерные соединения рутения, относящиеся к иодо-нитрозо-диэтилендиаминовому ряду общей формулы $[Ru(en)_2(NO)I]X_2$. Желтые соли этого состава имеют, по Шаронна, строение trans, а красные cis. Изомерия сохраняется при замене одних кислотных остатков другими. И, наконец, ему удалось расщепить соединение $K[Ru(NO)Py(C_2O_4)_2]$ на оптические антиподы и тем самым включить и рутений в число элементов, соединения которых получены в оптически-деятельном состоянии ¹⁾.

Ему же удалось разрешить вопрос, который в оригинальном тексте (стр. 358) отнесен к числу необъясненных случаев изомерии, а именно вопрос об изомерии аквопентахлорорутенатов, $Me_3[RuCl_5H_2O]$. Детальное исследование показало, что один из предполагаемых изомеров действительно имеет строение, выражаемое формулой $[Ru^{III}Cl_5H_2O]Me_3$, между тем как второй „изомер“ на самом деле производится от четырехвалентного рутения и имеет строение $Me_3[Ru^{IV}Cl_5OH]$, т. е. представляет собой не акво-, а гидроксосоле ²⁾. Данные Шаронна были подтверждены американским химиком Гоу ³⁾.

Довольно много внимания в последние годы уделялось родию. Так уже в 1916 г. Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским было получено соединение $[Rh(NH_3)_3J_3]$ — первый представитель родиевых соединений триамминового ряда. В настоящее время В. В. Лебединским получен соответствующий хлорид состава $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$, а также тетрамин состава $[Rh(NH_3)_4Cl_2]NO_3 \cdot H_2O$. Кроме того, В. В. Лебединским синтезированы моноаммины родия состава $Me_2[RhNH_3Cl_5]$, где $Me = NH_4$, K и $[Pt(NH_3)_4]^{++}$, и соответствующие моноаммины трехвалентного иридия. Аммиакаты родия диаминового ряда еще неизвестны, но зато в 1929 г. Делепину удалось получить изомерные пиридиновые производные этого ряда, отвечающие общей формуле $Me[RhPy_2X_4]$ и $Me[RhPy_2X_3Y]$ ⁴⁾. Таким образом, в настоящее время для родия известны представители всех возможных по координационной теории типов соединений. В. В. Лебединский отмечает большую доступность аммиачных соединений родия с нечетным числом внутрисферных аммиаков ⁵⁾.

¹⁾ Charronat, C. r. 178, 1279 и 1423 (1924).

²⁾ Charronat, C. r. 180 (1925).

³⁾ Howe, Am. Soc. 49, 2381 (1927).

⁴⁾ Delépine, Bl. 45 — 46, 238 (1929).

⁵⁾ В. В. Лебединский, Изв. Плат. Инст. 12, 67 (1935; (там же приведены ссылки на литературу).

В заключение обзора работ по соединениям с координационным числом 6, приведем некоторые вновь полученные рентгенографические данные.

Структура правильного октаэдра обнаружена у следующих соединений: $K_2[SnCl_6]$, $(NH_4)_2[SnCl_6]$, $K_2[PtCl_6]$, $(NH_4)_2[PtCl_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$. В соединении $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$ шесть молекул воды располагаются по правильному октаэдру около никкеля, а шесть ионов хлора точно таким образом окружают ион Sn^{IV} . Однако, структура правильного октаэдра не является обязательной во всех случаях. Так, Герман нашел, что гексагидрат хлористого стронция, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (и аналогичные гексагидраты других щелочноземельных металлов), построен таким образом, что шесть молекул воды располагаются около иона Sr хотя и по октаэдру, но октаэдр этот совсем сплюснут так что высота его составляет всего 0,4% длины оси. Если эти данные правильны, то мы имеем здесь переходный случай от октаэдра Вернера к шестиугольнику Кекуле. Весьма возможно, что подобного рода отклонения от правильно октаэдрического расположения обуславливают недостаточную для расщепления на антиподы асимметрию соединений типа $[Zn(en)_3]X_2$.

Если для соединений с координационным числом 6 октаэдрическая модель строго обоснована огромным большинством экспериментальных данных, то для соединений с координационным числом 4 дело обстоит несколько иначе. Геометрическая интерпретация этих последних соединений не является однозначной. Для углерода, кремния, олова и некоторых других элементов совокупность имеющихся данных подтверждает правильность тетраэдрической модели Вант-Гоффа-Лебеля. Однако, для двухвалентной платины наличие изомерии соединений типа Pt_2X_2 заставило Вернера принять плоскостную модель. Хотя большая часть имевшегося к моменту последнего издания книги Вернера экспериментального материала находилась в удовлетворительном согласии с требованиями, налагаемыми плоскостной моделью, все же, по сравнению с октаэдрической моделью, она представлялась обоснованной значительно более слабо, и это обстоятельство в связи с исключительным характером изомерии соединений типа Pt_2X_2 (из соединений с координационным числом 4 она была установлена только для одной платины) породило целый ряд новых исследований. При этом, целевая установка этих исследований была различна. Исследователи Советского Союза, воспитанные на Вернеровской теории, испытывшие на собственном опыте многолетней работы ее огромное эвристическое значение, искали ее дальнейшего обоснования. Между тем, целый ряд зарубежных химиков, основываясь на часто мало убедительных данных, пытались доказать несостоятельность теории Вернера и заменить ее новыми довольно искусственными и часто не выдерживающими сколько-нибудь строгой критики теоретическими построениями.

Рассмотрим вкратце эти попытки.

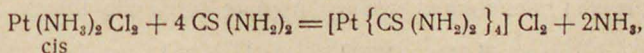
Германский химик Рейлен высказал мнение, что плоскостная модель находится в противоречии с представлениями самого Вернера о родстве, как о силе равномерно-действующей по всем направлениям в пространстве. Логическое развитие этого представления приводит, согласно Рейлену, к тому, что для соединений с координационным числом 4 тетра-

эдрическая модель должна быть столь же характерной, как октаэдрическая модель для соединений с координационным числом 6¹⁾.

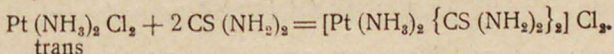
Так как, однако, тетраэдрическая модель несовместима с наличием геометрической изомерии у соединений Pt_2X_2 , то он подверг сомнению характер изомерии этих последних, принятый Вернером, и предположил наличие в этом случае полимерии. Самая возможность такого рода постановки вопроса была обусловлена тем, что лежащее в основе теории Вернера предположение о равенстве молекулярных весов „изомерных“ соединений Pt_2X_2 ни разу не было объектом экспериментальной проверки по причине трудной растворимости этих соединений. После долгих поисков подходящего растворителя Рейлен и Нестле нашли, что соединения $Pt(NH_3)_2Cl_2$ растворяются в жидком аммиаке, при чем соль Пейроне (cis, по Вернеру) обнаруживает в этом растворителе нормальный молекулярный вес, между тем как для соли 2-го основания Рейзе был найден удвоенный молекулярный вес. На основании одного только этого факта Рейлен и Нестле отвергли теорию Вернера и приняли, что „trans“-хлорид является димером „cis“-хлорида²⁾.

Однако, одновременно работавший над определением молекулярных весов изомерных соединений типа $Pt(NH_3)_2X_2$ А. А. Гринберг нашел при эбуллиоскопии изомерных солей $Pt(NH_3)_2(SCN)_2$ в ацетоне, что обе соли имеют нормальный молекулярный вес. Так как при этом было вполне строго доказано, что природа изомерии соединений $Pt(NH_3)_2(SCN)_2$ совершенно тождественна с природой изомерии соединений $Pt(NH_3)_2Cl_2$, то тем самым было установлено, что основное допущение теории Вернера вполне правильно, и что различие в свойствах изомеров Pt_2X_2 обусловлено различием в строении каждой отдельной молекулы, но никоим образом не может быть сведено к явлению полимерии³⁾. Несколько позднее А. Ганч независимо также показал, что изомерные соли $PtPt_2Cl_2$ являются мономолекулярными в феноле⁴⁾.

Очень важным подспорьем при исследовании строения изомеров типа Pt_2X_2 оказалась найденная Н. С. Курнаковым еще в 1893 году реакция с тиомочевинной⁵⁾. Согласно Н. С. Курнакову, соль Пейроне взаимодействует с тиомочевинной по уравнению:



при чем происходит замещение тиомочевинной как кислых групп, так и нейтральных молекул. Что касается хлорида 2-го основания Рейзе, то здесь проведенное в тех же условиях действие тиомочевины приводит лишь к замещению кислотных остатков, при чем аминная часть молекулы остается нетронутой:



¹⁾ Reihlen и Nestle, A. 447, 211 (1926).

²⁾ Reihlen и Nestle, loc. cit.

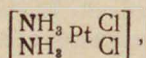
³⁾ А. А. Гринберг, Z. a. Ch. 157, 299 (1926); там же 164, 207 (1927).

⁴⁾ А. Hantzsch, Ber. 59, 2761 (1926).

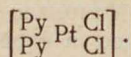
⁵⁾ Н. С. Курнаков, Ж. 25, 565 (1893).

Исследования А. А. Гринберга показали, что реакция Н. С. Курнакова имеет совершенно общее применение, независимо от природы координированных аминов или кислотных остатков, так что мы имеем в этой реакции превосходный реактив на конфигурацию платосолей и всегда можем сказать, является ли данная соль аналогом соли Пейроне (cis, по Вернеру) или соли 2-го основания Рейзе (trans, по Вернеру¹). Но если мы, таким образом, можем утверждать, что соли типа Pt_2X_2 являются действительными изомерами, и можем безошибочно отличать соли типа Пейроне от солей типа 2-го основания Рейзе, то оставался еще вопрос о степени обоснованности распределения теоретически возможных формул между обоими изомерами. Вернер придал соли Пейроне cis-строение, а соли 2-го основания Рейзе trans-строение, основываясь на следующих соображениях: как известно, действие аммиака и аминов на соединения $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$ приводит к образованию аналогов соли Пейроне, между тем, как действие кислот или нагревания на тетрамины приводит к отщеплению двух молекул аммиака или амина, при чем получаются аналоги хлорида 2-го основания Рейзе.

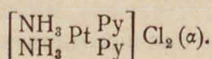
Если действовать аммиаком на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, то получается хлорид Пейроне, которому Вернер придает строение:



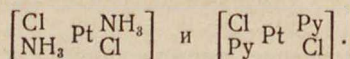
если же вместо аммиака действовать пиридином, то получится:



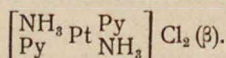
Если, далее, на аммиачное соединение подействовать пиридином, а на пиридиновое аммиаком, то получается одно и то же соединение:



С другой стороны, из $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{Py})_4]\text{Cl}_2$ можно приготовить соли 2-го основания Рейзе и ее пиридинового аналога, для которых Вернер (сначала предположительно) принял строение trans:



Если на первое из них подействовать пиридином, а на второе аммиаком, то опять-таки получится одно и то же соединение (β), изомерное с (α):

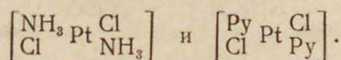


Это — данные опыта. Далее известно (Иергенсен):

1) что при расщеплении тетраминов получаются аналоги хлорида 2-го основания Рейзе,

¹) А. А. Grünberg, *Helv. Chim. Acta* XIV, 455 (1931); см. также *Изв. Плат. Инст.*, вып. 8, 93 (1931).

2) что при расщеплении соединения (α) получается соль, одновременно содержащая в своем составе оба амина (в данном случае NH_3 и Py), между тем как при расщеплении (β) получается смесь двух солей:

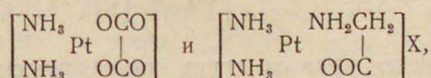


Нетрудно проверить, что эти факты как раз и должны были бы иметь место, если бы было верно а priori сделанное распределение формул ¹⁾.

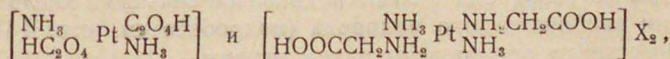
В общем, это доказательство сохраняет силу и в настоящее время. Все же его нельзя считать очень строгим, особенно принимая во внимание наличие ряда открытых Л. А. Чугаевым и его сотрудниками исключений из закономерности Иергенсена ²⁾. В виду этого крайне желательно было бы иметь и другие, по возможности, более непосредственные доказательства конфигурации изомерных платосолей. В качестве второго доказательства можно рассматривать реакции, связанные с действием на $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$ и изомерные платосоли этилендиамина.

Как уже было указано выше, с помощью реакции Н. С. Курнакова, можно доказать, что соли, получающиеся при действии различных аминов на $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$, имеют одинаковую конфигурацию. Так как среди аминов имеется и этилендиамин, для которого невозможно (исходя из плоскостной схемы) представить себе другую конфигурацию комплекса, кроме *cis*, то это обстоятельство является аргументом в пользу *cis*-конфигурации солей Пейроне. Весьма убедительные доказательства правильности предложенного Вернером распределения формул между обоими изомерами были недавно получены А. А. Гринбергом при изучении взаимодействия изомерных платосолей со щавелевой кислотой и гликоколем ³⁾.

Так, только соли Пейроне способны обменивать оба свои кислотные остатка X на остаток щавелевой кислоты или гликоколя с образованием соединений:



Соли 2-го основания Рейзе вместо этого дают такие продукты:



чем и доказывается невозможность одновременного замещения обоих кислотных остатков X одним и тем же радикалом, вообще способным занимать два координационных места.

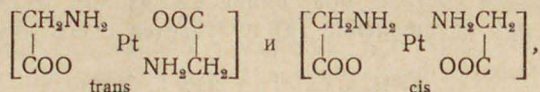
При продолжении этих исследований удалось обнаружить своеобразную

¹⁾ A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena (1904), стр. 344 и далее.

²⁾ L. A. Tschugaeff et W. Lebedinski, С. г. 161, 563 (1915); а также Л. А. Чугаев и М. С. Сканави-Григорьева, Изв. Плат. Инст., вып. 1 (1920).

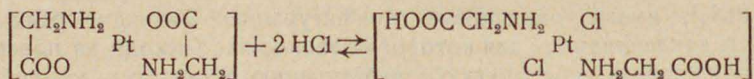
³⁾ A. A. Grünberg, Helv. Chim. Acta XIV, 455 (1931); Изв. Плат. Инст., вып. 8 93 (1931).

изомерию у соединений двухвалентной платины с гликоколле. Получены соединения:

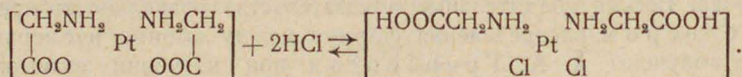


а также их разнообразные производные. Строение обоих изомеров строго доказано рядом способов¹⁾. Обнаружение этой изомерии представляет особый интерес потому, что большинство до сих пор полученных соединений этого типа, производящихся от элементов с координационным числом 4, известно только в одном видоизменении и к тому же могло быть расщеплено на оптические антиподы, что может служить доказательством их тетраэдрического строения. Для стереохимии двухвалентной платины открытие этой изомерии имеет значение потому, что она вновь подтверждает наличие плоской конфигурации солей Pt_2X_2 .

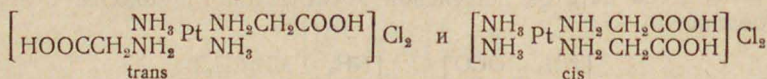
При действии кислот на гликоколлевые платосоли имеет место размыкание цикла в наиболее слабом пункте, а именно в месте связи карбоксильной группы с Pt. Так, например, действие соляной кислоты на только что описанные изомеры протекает следующим образом:



и соответственно



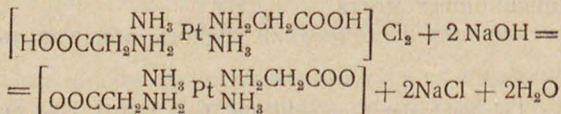
Действие аммиака на эти изомерные дихлориды приводит к получению очень любопытных изомеров:



Оба изомера отличаются друг от друга кристаллической формой, растворимостью и отношением к различным реагентам (тиомочевина, соляная кислота и т. д.).

В водном растворе они являются довольно сильными кислотами за счет диссоциации карбоксильного водорода (подробнее см. стр. 443) и могут быть количественно оттитрованы едким натром.

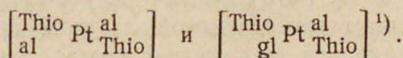
Trans-изомер дает при действии едкого натра труднорастворимый в воде тетрамин, способ образования и строение которого явствует из следующих уравнений:



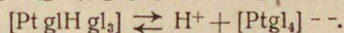
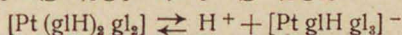
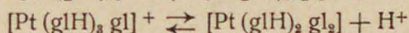
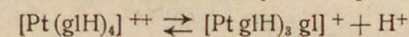
¹⁾ А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Плат. Инст., вып. 9, 55 (1932); см. также J. pr. 136, 143 (1933). См. также А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн Д. А. Н. 1935, II, № 7, 485.

Это любопытнейшее соединение практически не проводит тока и является аналогом хлорида 1-го основания Рейзе, в котором валентности внешней сферы насыщены карбоксильными группами двух молекул гликоколля, амино-группы которых связаны во внутренней сфере.

В самое последнее время А. А. Гринбергом и Л. М. Волштейном получено еще несколько представителей этого нового типа соединений, в частности:



При дальнейшем развитии этих исследований удалось также синтезировать чрезвычайно интересное соединение состава $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_4] \text{X}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \frac{\text{SO}_4}{2}$ ²⁾. Это соединение одновременно совмещает в себе свойства соли и четырехосновной кислоты. Из сильно кислого раствора оно выделяется в виде соли, обладающей только что приведенной формулой. В водном растворе комплексный ион $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_4]^{++}$ подвергается вторичной диссоциации за счет ступенчатого отщепления карбоксильных водородов. При этом имеют место следующие равновесия:



Удалось выделить и изучить соединение состава $[\text{Pt}(\text{glH})_2 \text{gl}_2]$, а также ряд солей, заключающих анион $[\text{Ptgl}_4]$ (например, $\text{Ba}[\text{Ptgl}_4]$, $\text{Ag}_2[\text{Ptgl}_4](\text{NH}_4)_2[\text{Ptgl}_4]$).

Соединение $[\text{Pt}(\text{glH})_3 \text{gl}_2]$ является резко выраженным амфолитом.

Кроме уже упоминавшихся работ Рейлена, попытки пересмотреть теорию Вернера делались также некоторыми другими авторами. Так, Дрю, Пинкард, Уордлоу и Кокс³⁾ пытались показать, что изомерия солей типа Пейроне и хлорида 2-го основания Рейзе представляет собой не стереоизомерию, но структурную изомерию. При этом они опирались на то, что им удалось синтезировать третий изомер состава $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \text{Cl}_2$, по свойствам отличающийся от солей Пейроне и Рейзе и в то же время не являющийся полимером этих солей. Если бы такое соединение действительно существовало, оно не вменялось бы в рамки теории Вернера и требовало бы дополнительных теоретических построений. Однако, Розенблатт и Шлееде⁴⁾ показали, что этот „третий изомер“ на самом деле представляет собой твердый раствор *cis*-диаммин-дихлорида в соответствующем *trans*-изомере. Тем самым, фундамент, на котором базировались

¹⁾ Thio=тиомочевина $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$, al = $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH}_2 \text{COO}$ (остаток α -аланина), gl = $\text{CH}_2\text{NH}_2 \text{COO}$ (остаток гликоколля).

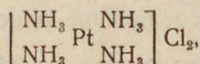
²⁾ А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн, loc. cit.

³⁾ H. D. K. Drew, F. W. Pinkard, W. Wardlaw и E. G. Cox, Soc. 1932, 988, 1004.

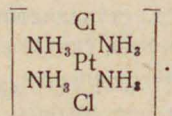
⁴⁾ F. Rosenblatt и A. Schleede, B. 66, 472 (1933).

Дрю и его сотрудники, оказался разрушенным, и отпала необходимость детального рассмотрения весьма искусственных формул, которыми указанные авторы предлагали заменить формулы Вернера; точно также не выдерживают серьезной критики „структурные“ формулы, предложенные Энджеллем, Дрю и Уордлоу¹⁾ для комплексных сульфидов платины.

Далее необходимо в нескольких словах остановиться на интересной работе А. Ганча и Ф. Розенблатта.²⁾ Указанные авторы пытались доказать, что тетраминны двухвалентной платины представляют собой не истинные соли, а псевдосоли (в смысле Ганча), и что атом Pt^{II} обнаруживает в них координационное число 6, а не 4. Если, по Вернеру, координационная формула платотетрамин-хлорида $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ имеет вид:

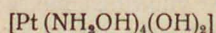
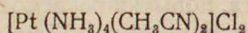


то, по Ганчу и Розенблатту, это соединение следует формулировать как:



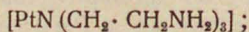
Если тщательно проанализировать экспериментальные данные, явившиеся основой для такого воззрения, то приходится признать их недостаточно убедительными. В защиту своей точки зрения Ганч и Розенблатт ссылаются:

1) на описанные в литературе случаи, где двухвалентная платина проявляет координационное число 6:



и некоторые многоядерные соединения, содержащие карбиламин;

2) на невозможность согласования с плоскостной схемой Вернера синтезированного Манном соединения



3) на то, что соль $PtPy_4(SCN)_2$ показывает в пиридиновом растворе меньшую электропроводность, чем относящаяся также к типу тройных электролитов соль BaJ_2 ;

4) на то, что спектры поглощения нескольких солей платотетраминового типа различаются между собой в зависимости от того, изучать ли спектр водного раствора или раствора в спиртсодержащем хлороформе;

5) на то, что термическая устойчивость солей $Pt(NH_3)_4X_2$ падает от хлора к иоду (обращенные ряды, по терминологии Бильца).

По поводу этих основных пунктов теории Ганча и Розенблатта можно сказать следующее:

¹⁾ F. G. Angell, H. D. K. Drew и W. Wardlaw, Soc. 1930, 349.

²⁾ A. Hantzsch и F. Rosenblatt, Z. an. Ch. 187, 241 (1930).

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
410	11 снизу	$[\text{PtN}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2)_3];$	$[\text{PtN}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2)_3] \text{X}_2;$

1) Все указываемые авторами случаи, где двухвалентная платина проявляет координационное число 6, отнюдь не являются бесспорными. Это относится как к тетрагидроксиламиновому основанию, так и к ацетонитрильным комплексам Чугаева и Лебединского. Как мне было любезно сообщено проф. В. В. Лебединским, существуют также аммиачно-ацетонитрильные комплексы, в которых платине пришлось бы приписать координационное число 5, если считать, что все находящиеся во внутренней сфере группы непосредственно координированы около платины.

2) Уклонение от плоскостной конфигурации, имеющее место в случае соединения Манна, скорее всего должно быть сведено к свойствам сложного заместителя и никоим образом не должно быть обобщаемо на случаи простых заместителей типа аммиака.

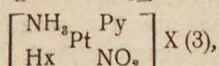
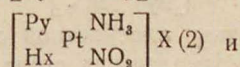
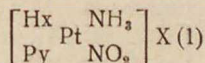
3) В органических растворителях многие соли, ведущие себя в водном растворе однотипно, показывают резкие индивидуальные различия, поэтому, учитывая работы Вальдена и других исследователей, нельзя делать сколько-нибудь далеко идущих выводов из различия величин электропроводности для солей $\text{PtPy}_4(\text{SCN})_2$ и BaJ_2 .

4) Различие спектров поглощения одной и той же соли в разных растворителях может найти и другое объяснение, кроме того, которое дают Ганч и Розенблатт.

5) Данные по термической устойчивости тетраминов двухвалентной платины прекрасно согласуются с формулами Вернера.

Основания изложенной теории безусловно шатки. Если теперь обратиться к ее следствиям, то надо отметить, что прежде всего нарушается стройность систематики комплексных соединений двухвалентной платины. Тетраминам приписывается совершенно изолированное положение, ибо ни триамины, ни диамины, ни моноамины, ни платиниты не могут быть сформулированы на основе изложенной концепции. С другой стороны, смешанные тетрамины типа $\text{Pt}_2\text{b}_3\text{X}_2$ должны обнаруживать гораздо большее разнообразие изомерных форм, нежели дает опыт. В виду всего этого, работа Ганча и Розенблатта также не может поколебать теории Вернера. Она интересна, однако, тем, что акцентирует несомненно существующую ненасыщенность комплексных ионов двухвалентной платины, проявляющуюся, между прочим, в трудной растворимости и аномальных окрасках солей типа Магнуса. Здесь еще нужны дальнейшие исследования.

Если прибавить ко всему сказанному также данные Черняева¹⁾, которому удалось приготовить три стереоизомера, состава $[\text{PtH}_x\text{NH}_3\text{PyNO}_2]\text{X}$, а именно:



то можно с уверенностью сказать, что Вернеровское представление

¹⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст., вып. 4, 243 (1926).

о строении платосолей обосновано всей совокупностью данных по химии комплексов двухвалентной платины.

Правда, наличие геометрической изомерии можно согласовать не только с плоскостной, но также и с выдвигавшейся А. А. Гринбергом пирамидальной моделью (см. рис. 4).

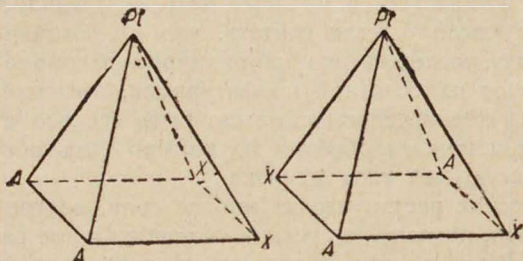
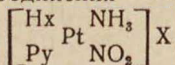


Рис. 4.

При пирамидальном расположении различие в свойствах *cis*- и *trans*-кислотных групп обусловлено только лишь их неодинаковым взаимным отстоянием. Так, если принять идеальный случай квадрата, то расстояние групп в *trans*-положении будет относиться к расстоянию в *cis*-положении, как диагональ квадрата к стороне. В случае же плоскостного расположения разница *cis*- и *trans*-положения гораздо более глубокая, ибо она связана не только с неодинаковым отстоянием, но и с тем обстоятельством, что в *trans*-положении оба кислотных остатка разделены центральным атомом, между тем как в *cis*-положении они лежат по одну сторону от центрального атома. Можно сказать, а priori, что различие в положении *cis*- и *trans* кислых остатков, характерное именно для плоскостной (а в случае координационного числа 6 — для октаэдрической) схемы должно гораздо более резко сказываться на их свойствах, нежели одно лишь неодинаковое отстояние, имеющее место при пирамидальном расположении. Между тем характерная для платосолей сохраняемость конфигурации при замещении одних кислых групп другими, устанавливаемая с помощью тиомочевинной реакции Н. С. Курнакова, указывает на то, что черты *cis*- или *trans*-конфигурации сохраняются независимо от природы кислых групп, а следовательно и от абсолютной величины расстояния между ними.

Это обстоятельство в связи с явлением *trans*-влияния (см. стр. 421 и 381), а также с неудачей произведенных И. И. Черняевым попыток оптического активирования соединения



определенно говорит в пользу плоскостной схемы.

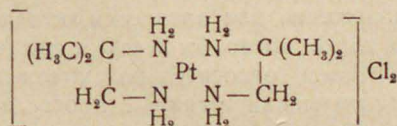
Если бы была верна пирамидальная схема, то разница свойств изомеров должна была бы быть сравнимой с разницей свойств отдельных представителей *cis*- или *trans*-ряда между собой.

Позвоительно высказать мнение, что по всей вероятности, самая сущность *cis-trans*-изомерии комплексных соединений сводится именно не к разнице относительного положения координированных групп друг относительно друга, но к наличию или отсутствию между ними центрального атома,

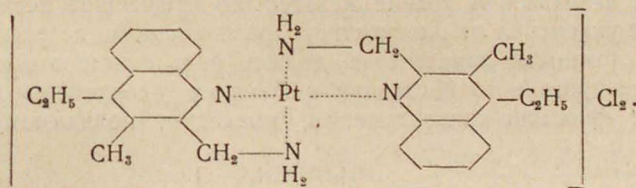
Помимо химических данных плоскостная модель обоснована рентгенографическими данными Диккинсона¹⁾ и Кокса²⁾, а также волново-механическими соображениями Паулинга³⁾.

Под плоскостной моделью следует разумеать расположение в одной плоскости центров тяжести платины и координированных около нее групп. Строго-плоскостное расположение скорее всего следует считать идеальным случаем. Вариация заместителей, различающихся по своим размерам, по всей вероятности должна повлечь за собой небольшие отклонения от строго-плоскостного расположения, и весь вопрос в том, когда эти отклонения становятся настолько значительными, что получается асимметричная пространственная фигура, допускающая оптическое активирование.

Что такие случаи, действительно, возможны, вытекает из зарегистрированных в литературе данных Рейлена и Гюна⁴⁾, осуществивших расщепление на оптические антиподы комплексов состава:



и



Опыты Рейлена и Гюна привели к получению оптически деятельных бромкамферсульфонатов указанных оснований, при чем величины вращения указывают на происшедшее активирование комплекса. Все же Рейлену и Гюну не удалось получить оптически деятельных соединений с неактивными анионами.

В таком же положении оказались также Розенгейм и Герб⁵⁾, которым, повидимому, удалось осуществить оптическое активирование дисалицилатов двухвалентного палладия, описанных Барбиери⁶⁾. В указанных случаях комплексные ионы несомненно имеют асимметрическое строение.

Розенblatt и Шлееде⁶⁾ полагают, что асимметрия, наблюдающаяся в случае соединений Рейлена и Гюна, может быть отнесена за счет самих сложных заместителей; они считают, что оптическая активность подобных соединений вообще не может считаться аргументом против принятия плоскостного расположения атомов азота около атома платины.

¹⁾ Dickinson, Am. Soc. 44, 2404 (1922).

²⁾ Cox, Soc. 1932, 1912.

³⁾ L. Pauling, Am. Soc. 53, 1390 (1931).

⁴⁾ Reihlen и Hühn, A. 489, 42 (1931).

⁵⁾ Rosenheim и Gerb, Z. a. Ch. 210, 289 (1933).

⁶⁾ Rosenblatt и Schleede, A. 505, 51 (1933).

Последующие данные А. А. Гринберга¹⁾, а также Дрю²⁾ показали с полной несомненностью, что перешедшие в учебники выводы немецких авторов были основаны на ошибке. Розовые соли являются координационными полимерами желтых (аналогами соли Магнуса).

А. А. Гринбергом были получены два видоизменения хлористого палладозамина $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, различающиеся по окраске, кристаллической форме, растворимости, электропроводности и по отношению к некоторым химическим реагентам (иодистому калию и соляной кислоте). Условия возникновения, физические и химические свойства этих изомеров дают возможность с большой степенью уверенности говорить о наличии в данном случае именно *cis-trans*-изомерии.

Эта же изомерия была обнаружена также для бромистого палладозамина $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ и, кроме того, для соответствующих пиридиновых производных состава PdPy_2Cl_2 и PdPy_2Br_2 . При этом давно известным модификациям палладозаминов, получающимся путем отщепления двух молекул аммиака или амина от соответствующих тетраминов общей формулы $[\text{Pda}_4]\text{X}_2$, по всем данным должна быть приписана конфигурация *trans*, а вновь синтезированным изомерам, возникающим в условиях мягкого действия аммиака или пиридина на $\text{K}_2[\text{PdX}_4]$ — конфигурация *cis*³⁾. К сожалению, к соединениям палладия оказывается неприменимой тиомочевинная реакция Н. С. Курнакова. Непрочность связи отдельных координированных компонентов и резко выраженная тенденция тиомочевины к вступлению в неионогенную связь с палладием так велики, что здесь не только *cis*-, но и *trans*-диамины реагируют с тиомочевинной с образованием соединений типа $[\text{Pd}(\text{Thio})_4]\text{X}_2$. Смешанных тетраминов, получающихся при взаимодействии с тиомочевинной плато-*trans*-диаминов, в случае палладия не получается.

Вообще, вопрос о существовании и получении смешанных тетраминов палладия общей формулы $[\text{Pda}_2\text{b}_2]\text{X}_2$ еще не может считаться окончательно разрешенным⁴⁾. В соответствии с этим еще не описаны соответствующие геометрически изомерные палладотетраамины.

Согласно Дрю⁵⁾, при действии аммиака на $[\text{Pd en Cl}_2]$ может быть получен смешанный палладотетраамин состава $[\text{Pd en}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. То обстоятельство, что он получается сравнительно гладко, повидимому, объясняется большей прочностью связи этилендиамина (циклический заместитель) по сравнению с аминами, занимающими одно координационное место.

Необходимо здесь же отметить, что Дрю и его сотрудникам удалось также приготовить комплексы, в которых этилендиамин занимает только одно координационное место⁶⁾. Эти соединения были получены тем же путем, которым пользовались А. А. Гринберг и Б. В. Птицын при размыкании цикла гликоколя, т. е. при действии соляной кислоты на комплексы, заключающие этилендиаминовые циклы.

¹⁾ А. А. Гринберг, Изв. Плат. Инст. вып. 11, стр. 95 (1933).

²⁾ Н. D. K. Drew, Soc. 1932, 1895.

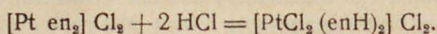
³⁾ А. А. Гринберг и В. М. Шультман, Д. А. Н. № 5, 1 (1933).

⁴⁾ Drew, Soc. 1932, 232 см. также *ibidem* 1932, 1895 (соед. Pd).

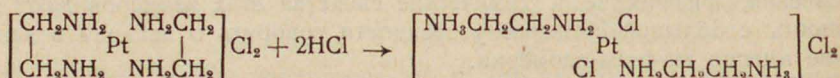
⁵⁾ *loc. cit.*

⁶⁾ Drew, *loc. cit.*

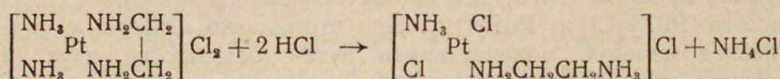
В этих условиях, например, соединение состава $[\text{Pt en}_2] \text{Cl}_2$ переходит в $[\text{PtCl}_2(\text{enH})_2] \text{Cl}_2$ по уравнению:



Соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{en}] \text{Cl}_2$ переходит в своеобразный продукт состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{enH})\text{Cl}]_2 \text{Cl}$. В развернутом виде эти превращения могут быть представлены следующим образом:



и



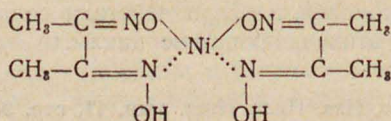
Аналогичные соединения получены и для двухвалентного палладия.

Необходимо отметить, что работать с палладием вообще чрезвычайно трудно, ибо в отличие от платины здесь не наблюдается устойчивости конфигурации. Все заместители связаны относительно слабо и легко меняются местами. Все же уже имеющиеся данные, а также тождество кристаллической формы ряда аналогично построенных плато- и палладосолей позволяют думать, что палладию также свойственно плоскостное расположение, хотя значительно менее характерное и устойчивое, нежели у двухвалентной платины.

Несколько слов о геометрической изомерии у других элементов, характеризующихся координационным числом 4. Для двухвалентного кобальта описано пять соединений, существующих в двух изомерных формах, а именно: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{X}_2]$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}^1$), а также $[\text{CoPyX}_2]$, где $\text{X} = \text{Cl}$ или SCN^2). Описавшие их авторы принимают наличие геометрической изомерии, однако, без каких бы то ни было доказательств. Вопрос о наличии в данном случае именно *cis-trans*-изомерии, а также последующий вопрос о распределении теоретически возможных формул между изомерами следует пока безусловно считать открытым.

Точно также требующим дальнейшего выяснения является вопрос о геометрической изомерии у соединений никкеля с координационным числом 4. К числу таких соединений относятся диоксимины никкеля, впервые полученные и исследованные Л. А. Чугаевым.

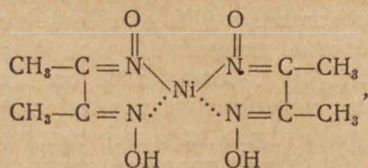
Л. А. Чугаев принимал для диоксимины никкеля следующую формулу строения:



¹⁾ W. Biltz и Fetkenheuer, Z. a. Ch. 89, 128 (1914).

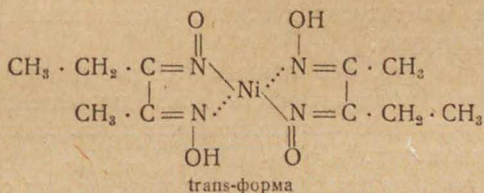
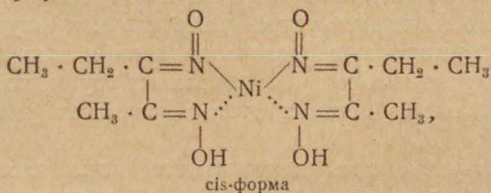
²⁾ A. Hantzsch, Z. a. Ch. 159, 278 (1927).

Согласно новейшим данным П. Пфейффера¹⁾, эта формула должна быть изменена так:



т. е. связь осуществляется только при посредстве азота.

В 1932 г. Сегден²⁾ обнаружил, что аналогичное соединение с ацетил-пропионилдиоксимом существует в двух изомерных формах, сильно различающихся по точке плавления. Пфейффер допускает здесь возможность геометрической изомерии. Изомерам приписываются следующие координационные формулы:



Доказательств строения здесь, однако, также пока не имеется³⁾.

Переходим теперь к очень важному вопросу о том, чем определяется та или иная пространственная конфигурация.

Ганч⁴⁾ пытался объяснить плоскостную конфигурацию, исходя из представления о взаимном притяжении и отталкивании электрически-разноименных и одноименных заместителей, координированных около данного центрального атома. По его представлениям, комплексные ионы двухвалентной платины, содержащие только электроположительные или только электроотрицательные группы, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ или $[\text{PtCl}_4]^{--}$, должны иметь тетраэдрическое строение, между тем как соединения, одновременно содержащие и электроположительные и электроотрицательные группы (например, соединения типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$) должны быть построены по типу плоскости.

¹⁾ P. Pfeiffer, B. 63, 1811 (1930).

²⁾ Sugden, Soc. 1932, 246.

³⁾ P. Pfeiffer, Separatabdruck aus dem Handbuch der Stereochemie herausgegeben von K. Freudenberg.

⁴⁾ A. Hantzsch, B. 59, 2761 (1926).

Однако, А. А. Гринберг¹⁾ указал на то, что это представление несовместимо с существованием характерной изомерии типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]\text{Cl}_2$. В последнее время представления Ганча были непосредственно опровергнуты рентгенографическими данными Кокса²⁾ относительно плоскостной структуры иона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$. Сопоставляя все имеющиеся данные, можно притти к выводу, что основными факторами, определяющими конфигурацию, являются в первую очередь характер химической связи заместителей с центральным атомом, а затем пространственные соотношения.

Если связь между центральным атомом и заместителями имеет определенно выраженный гетерополярный характер, то наиболее вероятной конфигурацией будет та, которой соответствует минимум потенциальной энергии, вычисляемый в первом приближении с помощью закона Кулона с учетом радиусов центрального иона и координированных компонентов.

Для случая координационного числа 4 в простейшем предположении одинаковых размеров центрального иона и координированных компонентов наиболее вероятной является тетраэдрическая конфигурация (см. стр. 366).

Если поляризуемостью центрального иона можно пренебречь по сравнению с поляризуемостью координированных групп, то при таких же условиях предпочтительной остается тетраэдрическая конфигурация (Ван-Аркель).

Если же поляризуемость центрального иона настолько велика, что связь начинает приобретать гомеополярный характер, то должно иметь место отклонение от тетраэдрического расположения, могущее привести к плоскостной структуре.

Приведенные на стр. 385 данные как раз указывают на чрезвычайно сильно выраженную поляризуемость иона двухвалентной платины, с чем и должно быть поставлено в связь наличие здесь резко выраженной характерной *cis-trans*-изомерии.

У палладия поляризуемость (или отклонение от состояния иона) уже значительно меньше, т. е. в этом случае изомерия должна быть выражена значительно менее характерно, что находится в полном согласии с имеющимся экспериментальным материалом.

В случае палладия должна быть значительно более резко выражена тенденция к „тетраэдричности“. На опыте это должно, с одной стороны, сказываться в менее резко и характерно выраженной *cis-trans*-изомерии, а во-вторых, в сравнительно большей легкости получения оптически активных форм. Имеющиеся налицо данные находятся как будто в согласии с этими положениями. Так, по опытам Рейлена и Гюна ион диизобутилендиаминпалладия обнаруживает большую величину молекулярного вращения, (а следовательно, повидимому, и большую степень асимметрии), чем соответствующий ион платинового комплекса³⁾. Правда, данных пока еще очень мало.

Возможно, что с этим должно быть сопоставлено и то обстоятельство, что, по данным Чугаева и Соколова⁴⁾, комплексы двухвалентного

¹⁾ A. A. Grünberg, Z. a. Ch. **164**, 207 (1927).

²⁾ E. G. Cox, Soc. **1932**, 1912.

³⁾ Reihlen и Hühn, A., **489**, 42 (1930).

⁴⁾ Tschugaeff и Sokoloff, B. **40**, 3461; **42**, 55.

палладия с правовращающим пропилендиамином показывают гораздо более сильное вращение, нежели соответствующие комплексы двухвалентной платины. Для окончательного суждения здесь необходимы дальнейшие исследования.

Б. СТЕРЕОХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКТИВНОСТЬ

В области химии углерода уже довольно давно началось накопление экспериментального материала с полной очевидностью свидетельствующего о зависимости легкости наступления и скорости протекания химических реакций от пространственного строения реагирующих молекул. В этом отношении много изучались реакции этерификации, омыления эфиров, реакции окисмирования алифатических и ароматических кетонов, реакции образования четвертичных аммониевых оснований и мн. др. При этих исследованиях были обнаружены явления, получившие название „стерических препятствий“ (*sterische Hinderungen*) и были установлены некоторые эмпирические правильности, подробно разбираемые в курсах стереохимии¹⁾. Мы здесь не будем касаться общих вопросов о связи между пространственным строением молекул и их реакционной способностью и ограничимся рассмотрением соответствующих соотношений для частного случая комплексных соединений. Предлагаемый очерк отнюдь не претендует на сколько-нибудь исчерпывающую полноту и имеет целью осветить некоторые установленные за последнее время закономерности, еще мало известные даже многим лицам, работающим в области комплексных соединений.

Подходя к вопросу о реакционной способности координированных групп, нужно, прежде всего, подчеркнуть факт изменения реакционной способности этих групп под влиянием их неионогенного сочетания с центральным атомом. Так общеизвестно, что координированные ионы хлора, брома, иода и т. п. утрачивают способность осаждаться ионом серебра и притом в тем большей степени, чем прочнее их связь с центральным атомом. Если дело касается не кислотных остатков, а координированных целых молекул, то и здесь совершенно ясно выступают явления изменения реакционной способности, вызванные фактом сочетания с центральным ионом. При этом некоторые из таких изменений укладываются в общие физические-понятные закономерности. Сюда, например, должны быть отнесены подробно рассмотренные в главе о кислотных и основных свойствах комплексов явления увеличения степени диссоциации протонсодержащих молекул или атомных групп RH в поле центрального иона.

Кроме указанных эффектов комплексообразования, имеются еще и другие, например, неокисляемость связанного с четырехвалентной платиной аммиака в условиях, когда свободный аммиак окисляется, понижение восстановительных свойств координированного около атома двухвалентной платины остатка щавелевой кислоты, по сравнению со свободным остатком и многие другие.

Механизм последних явлений далеко не во всех деталях является понятным, но во всяком случае ясно, что они происходят в результате установления координативной связи с центральным атомом.

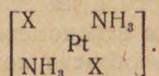
¹⁾ А. Werner, *Lehrbuch der Stereochemie*, Jena (1904); G. Wittig, *Stereochemie*, Leipzig (1930).

Помимо изменения реакционной способности, обусловленной воздействием центрального иона, в химии комплексов имеются и чисто стереохимические эффекты, относящиеся к категории стерических препятствий. Так, в основном тексте уже указано, что только α - и в меньшей степени β -аминокислоты способны давать комплексные соединения с хромом, кобальтом и т. д., в то время как γ -аминокислоты этой способностью не обладают. В данном случае, это явление обусловлено устойчивостью пяти- и шестичленных циклов, по сравнению с семи-, восьмичленными, устойчивостью, понятной с точки зрения теории натяжений Байера.

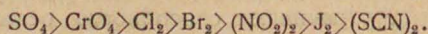
Далее, нами уже указывалось на ряд стереохимически-характерных отличий в реагировании *cis*- и *trans*-изомерных солей с циклически построенными заместителями: этилендиамином, щавелевой кислотой и гликоколом.

Наконец, крайне характерным примером стерического препятствия в неорганической химии является обнаруженный А. А. Гринбергом и Б. В. Птицыным факт отношения платотетраммин-сульфата, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, и платотетраммин-хромата, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$, к нагреванию.

Как впервые установил Иёргенсен и неоднократно подтверждали позднейшие исследователи, при нагревании платотетрамминов, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$, происходит отщепление двух молекул аммиака, при чем возникают транс-диаммины:



А. А. Гринберг и Б. В. Птицын¹⁾ изучали устойчивость платотетрамминового ядра в зависимости от природы аниона и установили следующий ряд по устойчивости:



В нижеследующей таблице даются температуры начала выделения аммиака из соответствующих платотетрамминов:

Формула	Темп. начала разложения
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	225°
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$	218°
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	178°
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$	166°
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$	145°
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$	138°
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{SCN})_2$	117°

Механизм термического разложения во всех случаях совпадал с требованиями, налагаемыми закономерностью Иёргенсена. Только в случае тетраммин-роданида вместо *trans*-диаммина получается соответствующая соль Магнуса, повидимому, вследствие очень резко выраженной тенденции родана к неионогенному сочетанию с платиной.

¹⁾ А. А. Гринберг и Б. В. Птицын, Изв. Плат. Инст., вып. 9, 73 (1931).

Однако, в случае двухвалентных кислотных остатков механизм реакции был *à priori* неясен, принимая во внимание стерическую невозможность занять два координационных места, разделенных атомом платины. Опыт показал, что в этих случаях реакции Иёргенсена и не происходит. Комплексы выдерживают очень сильное нагревание и затем при некоторой определенной температуре как бы взрываются, претерпевая полное разложение.

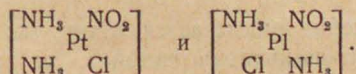
Переходим к взаимному влиянию групп, координированных в пределах одной и той же координационной сферы.

На основании обширного экспериментального материала, добытого при изучении платины, И. И. Черняев пришел к так называемой закономерности *trans*-влияния, которая может быть сформулирована следующим образом: координированные анионы лабилизующим образом действуют на группы и радикалы, находящиеся по отношению к ним в *trans*-положении. Будучи установлена применительно к платине, эта закономерность в основном применима также к комплексным соединениям других металлов, при чем следует только иметь в виду, что там она часто может быть завуалирована разного рода вторичными процессами (перегруппировками, изомеризациями и т. д.), обусловленными меньшей прочностью связи координированных групп по сравнению с соединениями платины.

Упомянутая лабилизация проявляется на опыте в том, что расположенные в *trans*-положении к координированным анионам молекулы или радикалы более легко поддаются замещению, вытеснению, легче вступают в реакции обменного разложения и (в частном случае координированных анионов) оказываются значительно менее „неоногенно“-связанными, чем анионы, неподверженные действию *trans*-радикала.

Приведем некоторые примеры.

И. И. Черняевым¹⁾ были синтезированы *cis-trans*-изомерные плато-диамминнитрохлориды:



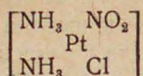
В одном из этих соединений хлор находится в *cis*-положении к обладающей большим *trans*-влиянием нитрогруппе, а в другом в *trans*-положении. Хлор *trans*-нитрохлорида с большой легкостью подвергается замещению аммиаком или аминами в условиях, при которых *cis*-изомер не реагирует.

С чрезвычайной легкостью идет также замещение этого лабилизованного хлора водой, что находит яркое выражение в величине молекулярной электропроводности *trans*-нитрохлорида. Данные соединения по типу вообще должны были бы быть неэлектролитами. *Cis*-изомер и ведет себя таким образом, по крайней мере в первые минуты после растворения в воде.

Между тем, *trans*-изомер с первого же момента показывает значительную величину электропроводности, притом не меняющуюся во времени и зависящую от разведения по закону разведения Оствальда.

¹⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. 4, 243 и далее (1920); см. также вып. 5, 6, 7.

Приводим соответствующие цифры: ¹⁾ Для



наивозможно быстрое определение дало цифру

$$\mu_{500} = 0,67.$$

Величина электропроводности быстро возрастает во времени. Через 21 час

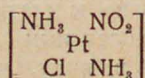
$$\mu_{500} = 51,8,$$

через 75 часов — 61,8. Начальное значение

$$\mu_{1500} = 1,3,$$

т. е. изменение электропроводности с разведением исчезающе мало.

Для соответствующего trans-изомера

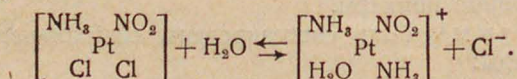


имеем:

$$\mu_{1000} = 41,6; \quad \mu_{2000} = 56,6; \quad \mu_{8000} = 92,4;$$

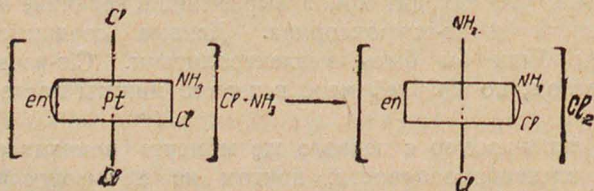
В противоположность случаю cis-изомера, величина электропроводности практически не меняется во времени.

Вопреки ожиданиям классической теории Вернера начальные величины электропроводности весьма далеки от нуля, так что данную соль (и целый ряд ее аналогов) никак нельзя причислить к неэлектролитам. Электропроводность обусловлена процессом гидратации, который может быть выражен уравнением:



Подобно рода поведение оказывается типичным для многочисленных представителей класса trans-нитрохлоридов с различными аминами, так что эти соединения могут быть с полным правом названы „слабыми“ солями по аналогии с подчиняющимся закону Оствальда слабыми кислотами и основаниями.

В качестве другого примера trans-влияния можно привести одну из реакций, позволивших Черняеву осуществить синтез cis-тетрамминов четырехвалентной платины:



¹⁾ И. И. Черняев и С. И. Хорунженков, Изв. Плат. Инст. вып. 7, 98 (1929).

В данном случае из трех хлоров аммиаком замещается один из хлоров, лабильзованных противоположащим анионом¹⁾.

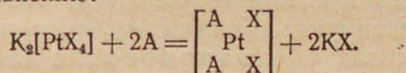
Сопоставляя лабильзующую способность различных кислотных остатков, надо сказать, что она, вообще говоря, симбатна их поляризуемости в смысле Фаянса²⁾. На „атомных“ кислотных остатках, как, например, хлор, бром, иод, trans-влияющая способность возрастает с величиной ионной рефракции, которая, как известно, и является мерилем поляризуемости.

Для таких сложных кислотных остатков, как SO_4'' , NO_2' , NO_3' , такой простой зависимости установить нельзя (потому что ионная рефракция в данном случае представляет собой суммарную величину, слагающуюся из рефракции части иона, непосредственно принимающей участие в комплексеобразовании и других частей), но и в этом случае целый ряд косвенных данных говорит за правильность высказанной точки зрения.

В общем можно сказать, что анионы по своему trans-влиянию располагаются в тот же ряд, что и по тенденции к непосредственному неиноно-генному сочетанию с центральным ионом.

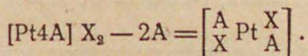
Закономерность trans-влияния охватывает очень большое количество фактов из области химии комплексов. В частности, она дает возможность объединить все основные эмпирические закономерности химии комплексных соединений платины.

Так, давно известно, что cis-диамины двухвалентной платины возникают при действии аммиака или аминов на соединения общей формулы $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$ согласно уравнению:



Закономерность Пейрона

С другой стороны, соответствующие trans-диамины получают при отщеплении двух молекул аммиака или амина от тетраминов общей формулы $[\text{Pt4A}]\text{X}_2$



Закономерность Ибргенсена

Это отщепление практически осуществляется или под действием сухого нагревания или при нагревании с кислотами.

Как процесс образования cis-диамина, так и процесс образования trans-диамина, проходит через промежуточные фазы: в случае cis-диамина промежуточнообразующимся соединением является моноамин типа $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$, а в случае trans-диамина — триамин типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$.

Принимая закономерность trans-влияния, мы оказываемся в состоянии без труда объяснить, почему из моноамина образуется именно cis-диамин, а из триамина при дальнейшем расщеплении — trans-диамин.

Действительно, при вступлении в ион $[\text{PtCl}_4]^-$ одной молекулы обладающего слабым trans-влиянием аммиака, стоящий в trans-положении к нему

¹⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. вып. 6, 53 (1928).

²⁾ А. А. Гринберг, В. М. Шультман и С. И. Хорунженков, Изв. Плат. Инст. вып. 12, 131 (1935).

хлор будет стабилизирован по сравнению с двумя другими хлорами. Поэтому следующая молекула аммиака, идя по линии наименьшего сопротивления, займет место одного из лабильных хлоров и тем самым окажется в *cis*-положении к первой вступившей молекуле аммиака.

Точно также при расщеплении триаммина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ наиболее слабым участком в ионе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ будет молекула NH_3 , лабильная противоположащим хлором. Отсюда логически вытекает закономерность Иёргенсена.

Если принять большое *trans*-влияние тиомочевины, что, между прочим, согласуется с целым рядом химических фактов, то представление о *trans*-влиянии с легкостью объясняет также и закономерность Н. С. Курнакова относительно характерного различия продуктов взаимодействия *cis*- и *trans*-платосолей с этим реагентом¹⁾.

В. СТЕРЕОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Существенное отличие материала этого параграфа от данных, приведенных в предыдущем изложении, состоит в том, что модельные представления о строении простых молекул были добыты не с помощью чисто химических методов, не путем изучения явлений геометрической и оптической изомерии, а посредством приложения чисто-физических методов исследования каждого данного вещества независимо от числа и характера его производных. Из таких физических методов исследования наиболее крупное значение имеют рентгенографический анализ, определение дипольных моментов, изучение молекулярных спектров как обычных, так и Рамановских, а также электронография. Было бы неуместно в рамках этой книги сколько-нибудь подробно останавливаться на методике соответствующих исследований. Детальное ознакомление с упомянутыми методами может быть с гораздо большей полнотой достигнуто путем прочтения специальных монографий, а также учебников.

Нас здесь будут интересовать, главным образом, результаты приложения этих методов.

Казалось бы, что физические методы имеют преимущество перед методами классической стереохимии, так как они прямые, в то время как классические методы, по существу, являются косвенными. Однако, при современном положении вопроса это преимущество пока еще не проявилось в полной мере, ибо пути расшифровки рентгенограмм, электронограмм и молекулярных спектров далеко не всегда являются однозначными, и очень часто наблюдается такое положение, когда физик, имея на выбор несколько возможностей толкования рентгенограммы или спектрограммы, отдает пред-

¹⁾ Подробно о *trans*-влиянии см. работы Черняева в Изв. Плат. Инст. вып. 4, 5, 6, 7 и т. д.

О применении *trans*-влияния к объяснению различных превращений у комплексов кобальта и хрома см. в особенности ст. Черняева в Изв. Плат. Инст. вып. 5, 118 (1927).

О *trans*-влиянии у соединений палладия см. А. А. Гринберг, В. М. Шулман и С. И. Хорунженков, Изв. Плат. Инст. вып. 12, 119 (1955).

О теоретическом истолковании *trans*-влияния см. дополнение „О природе сил комплексообразования“ стр. 380.

почтение тому решению, которое лучше согласуется с косвенными химическими данными.

Принимая, однако, во внимание широкую распространенность форм, характеризующихся наличием относительно высокой симметрии, а также принадлежность к этой категории кристаллов целого ряда представителей интереснейших в стереохимическом отношении типов соединений, можно сказать, что в очень многих случаях применение физических методов дает возможность решать вопрос о строении вещества.

Что же касается тех случаев, когда однозначное решение вопроса находится за пределами досягаемости каждого отдельного физического метода, то все же совокупность этих методов приводит к определенным представлениям о структуре. Обратимся к рассмотрению соответствующего экспериментального материала.

Что касается изолированных молекул типа АХ (включая сюда и частный случай, когда $X=A$), то вопрос об их пространственной интерпретации отпадает, если мы будем рассматривать их состоящими из двух атомов или ионов, принимаемых за простейшие самостоятельные структурные единицы. Молекулы такого типа могут отличаться друг от друга не пространственным расположением Х около А или наоборот, но лишь по величине расстояния между центрами атомов и по степени электрической полярности. Соответствующих данных, полученных разными методами, мы здесь рассматривать не будем. Если, однако, вовлечь в рассмотрение составные части атомов, в частности протоны, и учитывать характер их движения, то оказывается возможным предвидеть совершенно неожиданные с классической точки зрения случаи изомерии типа орто- и параводорода.

Представляется несомненным, что подобный подход обещает в дальнейшем еще множество интереснейших открытий как в области стереохимии молекул, так и в грядущей стереохимии атомов.

Если перейти от изолированных молекул типа АХ к кристаллическим решеткам соединений соответствующего типа, то стереохимия сразу же вновь вступает в свои права. Как уже указано в основном тексте (стр. 304) и многократно подтверждено дальнейшими исследованиями, координационные представления оказались исключительно важными для классификации типов решеток. Так, соединения типа АХ образуют весьма разнообразные решетки, характеризующиеся различными по величине, но одинаковыми для каждого из компонентов соединения координационными числами.

Известны следующие случаи (Гольдшмидт):

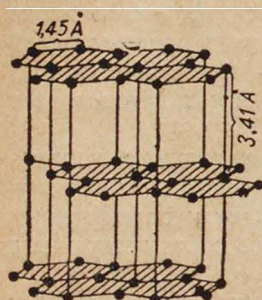
Координ. число = 1 (каждый А связан с одним только Х и наоборот, при чем силы взаимодействия внутри каждой пары АХ гораздо больше, чем силы взаимодействия отдельных пар друг с другом). Этому случаю соответствуют молекулярные решетки, построенные из единичных молекул.

Координ. число = 2 (символ $[\overset{+}{A}\bar{X}_2]$ и $[\bar{X}\overset{+}{A}_2]$). Сюда относятся решетки построенные из двойных молекул.

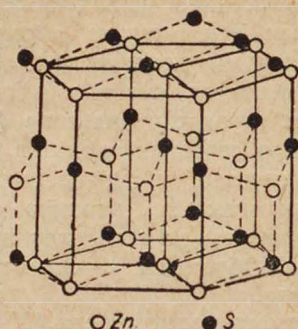
Координ. число = 3 (символ $[\overset{+}{A}\bar{X}_3]$ и $[\bar{X}\overset{+}{A}_3]$). Решетки типа борнитрида и графита.

Координ. число = 4 (символ $[AX_4]$ и $[XA_4]$). Решетки типа вюрцита — цинковой обманки, алмаза, тетрагональные слоистые решетки.

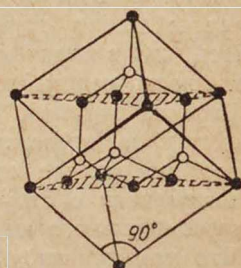
Координ. число = 6 (символ $[AX_6]$ и $[XA_6]$). Решетки типа NaCl и NiAs.
 Координ. число = 8 (символ $[AX_8]$ и $[XA_8]$). Решетки типа CsCl.



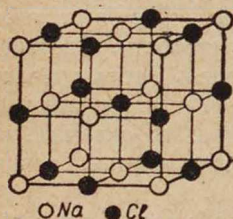
Решетка графита.



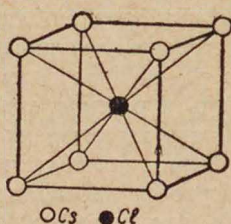
Вюрцит.



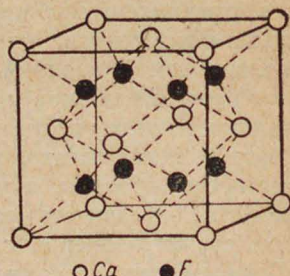
Решетка алмаза.



Тип каменной соли.



Тип хлористого цезия.



Тип плавленого шпата.

Рис. 5.

Связь между типом решетки и природой соединения (как типа AX, так и всех других типов) в самом общем виде дается основным кристаллохимическим законом Гольдшмидта: „Кристаллическая структура какого-либо вещества определяется числом, размерами и поляризационными свойствами его компонентов (атомов, ионов или атомных групп)“.

Число компонентов дается химической формулой вещества. Под размерами подразумеваются эффективные радиусы структурных единиц кристалла, непосредственно находимые из данных рентгеновского анализа и могущие также быть вычисленными из волново-механических соображений (Паулинг). Не следует смешивать эффективные радиусы с истинными. Под эффективным радиусом подразумевается радиус сферы, описанной около каждого данного атома или иона; другие ионы или атомы не могут проникнуть внутрь этой сферы. Термин „поляризационные свойства“ употребляется здесь в том же смысле, что и на стр. 375.

В самое последнее время, в дополнение к только что приведенному закону Гольдшмидта, А. Ф. Капустинский высказал второй основной закон кристаллохимии, а именно: „Энергия кристалла и свойства, связанные с энергией, определяются числом компонентов кристалла (Σn),

их размерами (r_k и r_A), валентностями (n_1 и n_2), а в ряде случаев также поляризационными свойствами¹⁾.

Математическое выражение этого закона (правда, пока без учета влияния поляризационных свойств) имеет следующий вид:

$$U = 256 \frac{n_1 n_2 \Sigma n}{r_k + r_A}$$

При помощи этой формулы можно вычислить энергию решетки U для любой соли с не сильно поляризующимися компонентами, зная только химическую формулу и размеры ионов-компонентов.

Если вещество AX представляет собой гетерополярное соединение, компоненты которого обладают не сильно выраженными поляризационными свойствами, то наиболее крупную роль в определении типа решетки играет соотношение объемов (радиусов) компонентов. Для каждого из вышеприведенных типов структур существует теоретически вычисляемый (на основании учения о наиболее плотном заполнении пространства) интервал соотношения радиусов, который соответствует геометрической осуществимости данной структуры. Так, напр., возникновение решеток типа NaCl возможно, если выполнено условие:

$$0,41 < \frac{R_A}{R_X} < 2,41.$$

Для типа NiAs соответственно имеем

$$0,4 < \frac{R_A}{R_X} < 1,89.$$

Для типа CsCl

$$0,73 < \frac{R_A}{R_X} < 1,37.$$

Для вюрцита

$$0,22 < \frac{R_A}{R_X} < 4,45 \text{ и т. п.}$$

Опыт показывает, что наиболее часто встречающимся структурным типом у соединений типа AX является тип NaCl. К этому типу относятся фториды, хлориды, бромиды и иодиды щелочных металлов (кроме CsCl, CsBr и CsI), большое число окислов, сульфидов, селенидов и теллуридов двухвалентных металлов (MgO, MgS, MgSe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe, а также CdO, PbS, PbSe, PbTe, SnTe, SnSb, MnO, FeO, CoO, NiO, MnS, MnSe), большое число нитридов и карбидов трех- и четырехвалентных элементов (напр. ScN, TiN, VN, ZrN, TiC, VC, ZrC, NbC, TaC) и многие другие.

К типу NiAs относится ряд соединений двухвалентных и трехвалентных элементов, как-то NiAs, FeS, FeSe, CoS, NiS, NiSb, CoSe, CoTe, NiTe, CrSb, CoSb и некоторые другие.

Широкая распространенность типа NaCl указывает на особое значение октаэдрической координации и для простых соединений в кристаллическом

¹⁾ А. Ф. Капустинский, Z. physik. Ch. B. 22, 257 (1933).

состоянии. К этому надо добавить, что тип NiAs в сущности очень близок к типу NaCl. Расположение атомов X относительно атомов А очень сходно с узловыми точками правильного октаэдра, в центре которого помещается атом А. Вернеровская „октаэдрическая“ конфигурация включает в себя и тип NaCl и тип NiAs и может быть еще многие другие формы, которые могут быть сведены к более или менее деформированному правильному октаэдру. Надо полагать, что рентгенографическое исследование несимметрично построенных комплексных ионов сможет пролить свет на ту совокупность действительных структур, которая удовлетворяет требованиям, накладываемым числом геометрических и оптических изомеров и таким образом укладывается в рамки вернеровской теории.

Принадлежность к типу решеток с координационным числом 4 оказывается, помимо определенного соотношения радиусов, обусловленной некоторыми дополнительными ограничительными условиями. Эти условия состоят, во-первых, в том, что, сколько можно судить по имеющемуся экспериментальному материалу, решетки типа алмаза, вюрцита и цинковой обманки образуются только элементами, в периодической системе равностоящими (вправо и влево) от углерода, кремния, германия, олова и свинца, а во-вторых, в том, что, соответствующие компоненты соединения должны обладать в достаточной степени резко выраженными поляризационными свойствами.

Так, MgS по первому признаку мог бы дать структуру вюрцита, однако это не осуществляется из-за слабости поляризационных свойств. Если же взять BeO, то сильное поляризующее действие бериллия уже приводит к структуре ZnS.

Учет величин отношения радиусов и оценка поляризационных свойств компонентов соединения позволяет в основном решать вопрос о кристаллической структуре солей на основании их формулы.

Если мы, напр., знаем, что

$$\frac{R_A}{R_X} = 0,32,$$

то это значит, что соединение не будет кристаллизоваться по типу CsCl, NaCl или NiAs. Если при этом А и X удовлетворяют условиям, требуемым для осуществления структуры вюрцита или цинковой обманки, то следует ожидать именно подобной структуры. Если эти условия не выполнены, то есть основания ожидать появления тетрагональной слоистой решетки.

Если

$$\frac{R_A}{R_X} = 0,60,$$

то это значит, что тип CsCl геометрически исключается. Если А и X не отвечают специальным условиям, требуемым для типов вюрцита — цинковой обманки, то остаются на выбор типы NaCl, NiAs и слоистые решетки. Рассмотрение поляризационных свойств позволяет с большой степенью вероятности сделать выбор между этими структурами. Очень значительную помощь при этом оказывает разработанный Гольдшмидтом метод морфотропических переходов, на котором мы здесь, к сожалению, не можем останавливаться.

Следует иметь в виду, что величины ионных радиусов, приводимые в таблице на стр. 370, не являются строго постоянными величинами, но зависят от типа координации. Приведенные в таблице ионные радиусы (эффективные) определены, исходя из структур типа NaCl. При переходе к другим типам структур величины эффективных радиусов способны изменяться. Это изменение определяется в первую очередь типом химической связи, т. е. зависит от состояния соответствующих ионов или атомов. Но даже при сохранении того же типа связи величины эффективных радиусов зависят от числа соседей, т. е. от координационного числа. Процентное уменьшение расстояния между частицами (ионами или атомами) в зависимости от координационного числа дано в нижеследующей табличке (для разных типов связи).

Ионная решетка	Молекулярная решетка	Атомная решетка
$[8] \rightarrow [6] \quad 3\%$	$[6] \rightarrow [4] \quad 8\%$	$[4] \rightarrow [3] \quad 8\%$
$[6] \rightarrow [4] \quad 5-8\%$		

Эта изменяемость эффективных радиусов заставила Гольдшмидта ввести понятия о соизмеримых и несоизмеримых структурах.

Практически весьма важным является то обстоятельство, что столь широко распространенные типы, как тип хлористого натрия и флюорита, являются вполне соизмеримыми между собой.

Переходим к соединениям типа AX_3 .

В общем случае изолированные молекулы AX_3 , состоящие из трех структурных единиц, могут иметь структуру треугольника, в вершинах которого располагаются центры отдельных компонентов. Если при этом X-атомы идентичны, то можно ожидать их симметричного расположения относительно А, т. е. возникновения равнобедренного треугольника.

Частным случаем треугольной модели при величине угла $\alpha = 180^\circ$ будет прямолинейная структура молекулы.

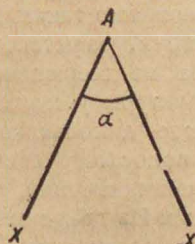


Рис. 6.

Можно высказать следующие соображения относительно связи между свойствами компонентов А и Х и возможным геометрическим расположением. Если AX_3 представляет собой определенно выраженную гетерополярную молекулу с практически неполяризуемым центральным ионом А и слабо поляризуемыми ионами Х, то взаимодействие составных частей молекулы будет иметь, в основном, электростатический характер, а следовательно наиболее устойчивым состоянием молекулы будет то, при котором взаимно отталкивающиеся ионы Х будут максимально удалены друг от друга. Отсюда следует, что такие молекулы должны иметь прямолинейную структуру.

Если ионы X сильно поляризуются, но центральный ион слабо поляризуется, то должна быть сохранена прямолинейная структура.

Если же поляризуемость центрального иона значительна, то возникает треугольная структура. Механизм возникновения треугольной структуры становится понятным из прилагаемого чертежа, относящегося к случаю молекулы воды¹⁾.

При симметричном расположении (рис. 7, I) все силы, действующие на H-ионы, взаимно уравниваются, но все же мы имеем дело с положением неустойчивого равновесия, потому что при некотором смещении H⁺-ионов из положений, отвечающих концам диаметра, в кислородном ионе возникает по правилу параллелограмма результирующий диполь (рис. 7, II). Этот диполь в свою очередь действует на H⁺-ионы, вызывая их дальнейшее смещение. Равновесное состояние наступит тогда, когда это прогрессирующее смещение будет уравновешено силой отталкивания между обоими H⁺-ионами. Этому равновесному состоянию отвечает расположение равнобедренного треугольника.

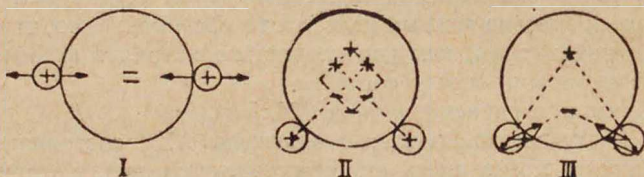


Рис. 7.

Только что разобранный случай относится ко всем системам типа AX₂, в которых ион А обладает достаточной величиной поляризуемости. Надо думать, что вытекающая из химических данных треугольная структура молекул PtX₂ обусловлена совершенно таким же механизмом.

Фактически треугольная структура установлена для молекул H₂O, SO₂, H₂S. Прямолинейная структура подтверждена для молекул CO₂, CS₂, N₂O.

Наличие треугольной структуры у молекулы воды доказывается: 1) наличием у воды перманентного дипольного момента, равного $1,85 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед., 2) исследование полосатого спектра воды указывает на то, что молекула H₂O имеет 3 момента инерции, что возможно только при треугольном расположении ионов. Из трех моментов инерции могут быть выведены две треугольных модели воды: одна — остроугольная с расстоянием

$$\text{O} - \text{H} = 1,03 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

и расстоянием

$$\text{H} - \text{H} = 1,09 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

а другая тупоугольная, при которой

$$\text{O} - \text{H} = 0,96 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

а

$$\text{H} - \text{H} = 1,55 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

¹⁾ Ван-Аркель и де-Бур, „Химическая связь с электростатической точки зрения“ Лнг. стр. 85 (1935).

Из обеих моделей можно вычислить дипольный момент и сравнить его с экспериментально найденным значением. Из остроугольной модели получаем

$$p = 1,3 \cdot 10^{-18},$$

из тупоугольной

$$P = 4,3 \cdot 10^{-18}.$$

Опытно определенный момент равен $1,85 \cdot 10^{-18}$. Таким образом казалось бы, что остроугольная модель правильнее передает наблюдаемые соотношения. Однако, точность вычисления не позволяет настаивать на этом выводе. Тупоугольная модель находится в хорошем согласии с чисто-химическими данными относительно устойчивости циклов. Согласно этим данным, угол между „сродствами“ атома кислорода должен быть порядка 109° . Остроугольную модель так же, как и линейную модель, трудно согласовать с закономерностями, определяющими устойчивость циклов.

На примере молекулы воды как раз хорошо иллюстрируется высказанное выше положение о том, что в ряде случаев определенные представления о структуре могут быть получены путем сопоставления результатов, полученных различными физическими методами. Самый факт наличия у молекулы H_2O перманентного дипольного момента еще не является однозначным доказательством ее треугольной структуры. Ведь, дипольные моменты имеются и у ряда двухатомных молекул, например, у HCl (1,03), у HBr (0,78), HJ (0,38), CO (0,12) и даже у Cl_2 (0,13), Br_2 (0,6) и J_2 (1,2). Можно было бы думать, что дипольный момент H_2O обусловлен несимметрическим расположением H^+ -ионов относительно O -иона даже при прямолинейной структуре [один H^+ -ион значительно ближе к O , чем другой]. На первый взгляд такое воззрение даже могло бы быть поставлено в связь с диссоциацией воды на OH^- и H^+ . Однако, прямолинейная структура несовместима с результатами анализа полосатого спектра (3 момента инерции!). Что же касается диссоциации воды по схеме $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^+$, то это совершенно не может считаться доказательством несимметричного расположения ионов H^+ ; отщепление второго H^+ -иона от $O^=$, т. е. вторая константа диссоциации воды, должна быть выражена в гораздо более слабой степени, чем первая в силу того обстоятельства, что отрыв второго H^+ -иона затруднен наличием у иона OH^- отрицательного заряда.

Молекула H_2S является ближайшим аналогом молекулы воды. Она также обладает дипольным моментом

$$p = 0,93 \cdot 10^{-18},$$

и в этом случае данные анализа спектров в совокупности с наличием дипольного момента приводят к представлению о треугольной структуре. Отличие свойств H_2S от H_2O , в частности резко пониженная тенденция к ассоциации и меньшая склонность к комплексообразованию находят себе объяснение в меньшей величине дипольного момента, а также в большем объеме молекулы H_2S ¹⁾.

¹⁾ Ван-Аркель и де-Бур, „Химическая связь“, стр. 157.

Обоснование треугольной структуры SO_2 точно также опирается на наличие дипольного момента и на анализ спектральных данных. SO_2 обладает значительным моментом ($1,60$)¹⁾. Молекулы CO_2 , N_2O и CS_2 , как уже было сказано, обнаруживают прямолинейную структуру. Для CO_2 это доказано особенно твердо: во-первых, рентгеновским анализом, во-вторых, анализом инфракрасных спектров и рамановских частот, в третьих, CO_2 практически не обладает дипольным моментом.

Что касается строения соединений типа AX_2 в кристаллическом состоянии, то здесь имеют место соотношения, совершенно аналогичные разобранному для соединений типа AX .

В данном случае влияние числа структурных единиц сводится к тому, что А должен обладать вдвое большим координационным числом, чем X. Учитывая это, мы имеем следующие частные случаи.

Координ. числа соответственно равны 2 и 1. Этому случаю соответствуют молекулярные решетки из единичных молекул (CO_2 , N_2O).

Координ. числа = 4 и 2. (Символы $[\text{AX}_4]$ и $[\text{AX}_2]$)

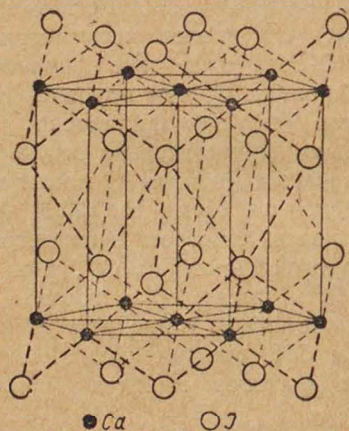
Структуры α - и β -кварца, β -кristобалита и куприта.

Координ. числа = 6 и 3 (Символы $[\text{AX}_6]$ и $[\text{AX}_3]$)

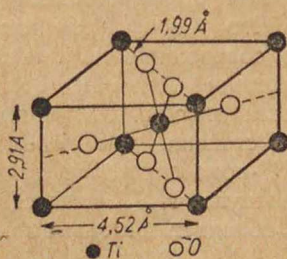
Структуры типа CdJ_2 , MoS_2 , рутила и анатаза

Координ. числа = 8 и 4 (Символы $[\text{AX}_8]$ и $[\text{AX}_4]$)

Структуры типа флюорита (рис. 5).



Тип иодистого кадмия.



Тип рутила.

Рис. 8.

¹⁾ Между прочим, следует заметить, что самая величина дипольного момента еще не дает оснований для заключений о способности к комплексообразованию. Есть соединения, обладающие очень большими величинами моментов, но не дающие устойчивых комплексов. Важными факторами в этом отношении являются также *положение* диполя в молекуле, объемные соотношения и поляризуемость молекулы, подлежащей координации. Для сложных молекул поляризуемость не может быть непосредственно выводима из рефракции, так как для комплексообразования имеет значение только некоторый определенный участок молекулы.

Если поляризационные свойства А и Х выражены слабо, то и здесь доминирующим фактором, определяющим структуру, является отношение радиусов катиона и аниона.

Теоретически вычисляемые интервалы осуществимости отдельных важнейших структур имеют следующие значения:

$$0,73 < \frac{R_A}{R_X} < 4,45 \text{ (для флюорита)}$$

$$0,41 < \frac{R_A}{R_X} < 0,73 \text{ (для рутила)}$$

$$0,22 < \frac{R_A}{R_X} < 0,41 \text{ (для кварца)}$$

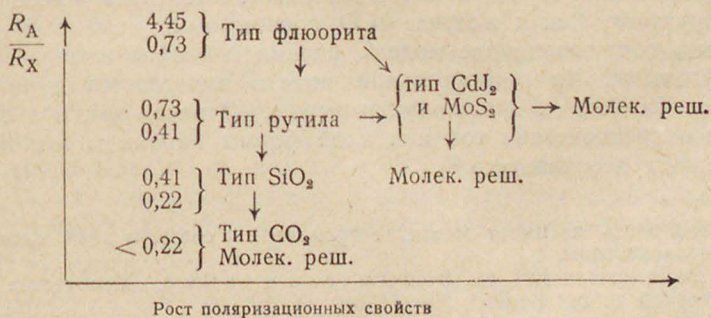
$$\frac{R_A}{R_X} < 0,22 \text{ (молек. решетки)}$$

Эти объемные отношения прекрасно оправдываются на большом экспериментальном материале, собранном В. М. Гольдшмидтом и его учениками. В качестве примера приведем данные, относящиеся к фторидам и окислам целого ряда элементов.

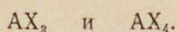
Формула	$\frac{R_A}{R_X}$	Структура	Формула	$\frac{R_A}{R_X}$	Структура	Формула	$\frac{R_A}{R_X}$	Структура
CdF ₂	0,77	тип флюорита	MnF ₂	0,68	тип рутила	RuO ₂	0,49	тип рутила
CaF ₂	0,80	"	ZrO ₂	0,66	тип флюорита	IrO ₂	0,50	"
HgF ₂	0,84	"	PrO ₂	0,76	"	OsO ₂	0,51	"
SrF ₂	0,95	"	CeO ₂	0,77	"	MoO ₂	0,52	"
PbF ₂	0,99	"	UO ₂	0,80	"	WO ₂	0,52	"
MgF ₂	0,59	тип рутила	ThO ₂	0,84	"	NbO ₂	0,52	"
NiF ₂	0,59	"	VO ₂	0,46	тип рутила	SnO ₂	0,56	"
CoF ₂	0,62	"	MnO ₂	0,39	"	PbO ₂	0,64	"
FeF ₂	0,62	"	TiO ₂	0,48	"	TeO ₂	0,67	"

За исключением ZrO₂ и MnO₂ закономерности выдержаны очень хорошо. Если переходить от слабополяризующихся анионов к значительно более сильно поляризуемым, напр. от F⁻ к J⁻, то отношение радиусов перестает быть доминирующим фактором в определении структуры.

Общая схема типов строения для соединений типа AX₂ может быть дана в следующем виде:



Нужно еще остановиться на имеющихся данных относительно строения молекул более сложного состава, в частности



Как и в случае молекул AX_2 , форма молекул AX_3 и AX_4 определяется в основном поляризационными соотношениями. Молекулы AX_3 могут иметь или плоское или пространственное строение. Плоское строение, по всей совокупности данных, повидимому характерно для ионов CO_3 и NO_3 , которые построены по типу треугольника с ионами C^{4+} или N^{5+} в центре ¹⁾.

В тех случаях, где центральные ионы обладают большой поляризуемостью, плоская модель оказывается неустойчивой по причинам совершенно аналогичным тем, которые обуславливают большую устойчивость треугольной модели воды по сравнению с прямолинейной.

Так, молекула NH_3 , состоящая из сильно поляризующегося центрального иона N^{\equiv} и трех H^+ -ионов не может иметь плоскостного строения. Равновесной устойчивой системой должна быть трехгранная пирамида, основанием которой является равносторонний треугольник, образованный ионами водорода. Ион азота находится на перпендикуляре, восстановленном из центра тяжести треугольника.

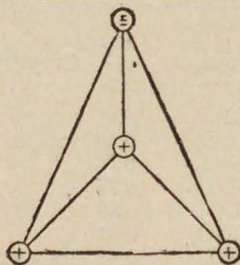


Рис. 9.

Эта модель требует наличия у молекулы NH_3 дипольного момента и двух моментов инерции. Опыт, действительно, показывает, что NH_3 обладает перманентным дипольным моментом

$$p = 1,5 \cdot 10^{-18},$$

а анализ спектра подтверждает наличие двух моментов инерции. Таким образом NH_3 плоского строения иметь не может. Молекула имеет пирамидальную структуру. Как и в случае H_2O , с найденными моментами инерции могут быть согласованы две модели пирамиды — одна остроугольная, другая тупоугольная. Из остроугольной модели вычисляется дипольный момент, более близкий к опытному значению. Однако, как и в случае H_2O , вопрос о предпочтении той или иной формы пирамиды еще нельзя считать решенным окончательно ²⁾.

¹⁾ Разумеется, здесь не имеет места гетерополярная связь, и ионы кислорода очень сильно поляризованы.

²⁾ Относительно модели NH_3 см. Ван-Аркель и де-Бур, „Химическая связь с электростатической точки зрения“, Лнг., 1934, стр. 89—90.

Дипольные моменты убывают в ряду: NH_3 (1,50), PH_3 (0,55), AsH_3 (0,15)¹⁾. В связи с этим (а также с увеличением объемов) понятно резкое падение в указанном ряду способности к комплексообразованию.

Очень большой интерес представляет вопрос о форме молекул (а также радикалов), относящихся к типу AX_4 , т. е. состоящих из четырех атомов [или атомных групп], координированных около центрального атома. Для подобных образований можно представить себе довольно много геометрических возможностей строения.

Типичными представителями молекул этого рода являются CH_4 , CCl_4 , CBr_4 и т. п., для которых Вант Гофф и Лебель приняли модель тетраэдра, ныне обоснованную громадной совокупностью опытного материала органической химии.

Несколько лет тому назад К. Вейссенберг предпринял попытку построить рациональную стереохимию на основе учения о симметрии²⁾.

Согласно Вейссенбергу, строение молекулы, как и строение кристалла, должно определяться законами симметрии и, в частности, теоремой о том, что группа симметрии кристалла складывается из групп симметрии составных частей кристалла. Распространяя эту теорему на молекулы и руководствуясь общим положением о том, что химически равноценные группы должны занимать геометрически-равноценные положения, Вейссенберг приходит к выводу, что вообще нельзя говорить о какой-нибудь специфической конфигурации молекул данного типа [напр. AX_4], но что необходимо считаться с собственной симметрией групп X. Из самых общих геометрических соображений Вейссенберг выводит все возможные (геометрически) для молекулы данного типа пространственные конфигурации. Так, для молекул AX_4 возможными являются конфигурации тетраэдрическая, плоскостная и тетрагонально-пирамидальная. Если координированные заместители можно принимать за точки (если, напр., $\text{X} = \text{Cl}$, Br , J), то, по Вейссенбергу, геометрически возможны все перечисленные конфигурации.

Если же координированные заместители имеют более сложный состав, то должна быть учитываема их симметрия, и из всех геометрически возможных конфигураций для молекул AX_4 должны быть вовлекаемы в рассмотрение только те, которые могут быть согласованы с собственной симметрией групп X. Так, по Вейссенбергу, пространственные конфигурации тетраметилметана $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ и пентаэритрита $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ должны быть различны, ибо поскольку метильные группы CH_3 обладают тригональной симметрией, молекула тетраметилметана должна иметь тетраэдрическое строение. Плоскостное и пирамидальное строение отпадают, ибо соответствующие структурные типы несовместимы с наличием четырех осей симметрии третьего порядка. Наоборот, молекула пентаэритрита по этим же соображениям должна иметь пирамидальное или плоскостное строение, так как иначе получается расхождение с основным положением Вейссенберга, согласно которому геометрически-равноценные поло-

¹⁾ Ван-Аркель и де-Бур, loc. cit., стр. 158.

²⁾ Weissenberg, B. 59, 1526 (1926); см. также A. Reis, B. 59, 1543 (1926).

жения могут быть занимаемы только химически равноценными атомами или группами атомов.

Теоретические представления Вейссенберга опирались на тот казавшийся установленным факт, что молекула пентаэритрита построена не по типу тетраэдра, а по типу пирамиды. Такой вывод был сделан Марком и Вейссенбергом на основании рентгенографического исследования кристаллического пентаэритрита¹⁾. В дальнейшем выяснилось, что экспериментальные данные Марка и Вейссенберга были не вполне правильно интерпретированы и что на самом деле пентаэритрит все же построен по типу тетраэдра²⁾. Тем самым отпал непосредственный повод к пересмотру теории Вант Гоффа-Лебеля.

Так как представления Вейссенберга угрожали потрясти все величественное здание классической стереохимии, то естественным образом, в связи с ними возникла большая дискуссия, пока закончившаяся торжеством классических представлений³⁾.

По Вейссенбергу, должно было бы существовать гораздо большее разнообразие изомерных форм, нежели то, которое определяется на основании моделей Вант Гоффа или Вернера и подтверждается имеющимся в настоящее время опытным материалом. Кроме того, представления Вейссенберга трудно согласовать с имеющимися данными по устойчивости циклически построенных органических соединений⁴⁾.

Тем не менее это направление заслуживает пристального внимания и оправдывает себя уже даже в том случае, если обратит внимание химиков на необходимость тщательного изучения с точки зрения симметрии стереохимически интересных объектов.

Имеется большое количество экспериментальных данных по применению различных физических методов для определения пространственного строения молекул и радикалов типа AX_4 .

Такие симметрично-построенные молекулы, как CH_4 , CCl_4 , CF_4 , SiF_4 , по всем данным, безусловно обнаруживают тетраэдрическое строение.

Повидимому, тетраэдрическое строение свойственно также таким ионам, как SO_4^{2-} , ClO_4^- , MnO_4^- , PO_4^{3-} .

Вопрос о модели строения иона NH_4^+ еще не является окончательно разрешенным.

О комплексных ионах двухвалентной платины и двухвалентного палладия, относящихся к типу AX_4 , речь уже была выше.

Стереохимия комплексных ионов других металлов с координационным числом четыре пока еще мало изучена (см. выше).

Замещение в соединениях типа AX_4 одного, двух или трех X другими заместителями безусловно снижает симметрию, однако у нас пока нет оснований считать, что при этом имеет место нечто большее, чем переход от правильного тетраэдра к деформированному.

¹⁾ Mark и Weissenberg, Z. Physik, 17, 301 (1923).

²⁾ Seifert, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin, стр. 289—293 (1927); также A. Schlöede, Z. a. Ch. 168, 313 (1928); H. Mark, Z. Krist. 69, 165 (1929) и A. von Melle, Z. Krist. 69, 1 (1929).

³⁾ W. Hückel, B. 53, 2826 (1926).

⁴⁾ W. Hückel, loc. cit.

Не подлежит сомнению, что дальнейшее накопление экспериментального материала в области стереохимии как соединений первого порядка, так и соединений высшего порядка является насущной задачей дня.

Вместе с тем нельзя не преклоняться перед гениальной интуицией творцов стереохимии Вант Гоффа, Лебеля и Вернера, априорные воззрения которых оказались столь плодотворными и во всех основных чертах подтвержденными с помощью применения новых методов исследования.

Использованные в этом параграфе данные относительно структуры кристаллических соединений в основном позаимствованы из работ В. М. Гольдшмидта¹⁾.

За последние годы делались также попытки применить координационные представления к вопросам строения силикатов. Одной из таких попыток является работа Якоба²⁾. Работа эта представляет интересный опыт применения координационной теории для систематики силикатов. Однако, она имеет только формальное значение, ибо не опирается на экспериментальные данные. На позднейшие глубоко интересные работы Паулинга³⁾ мы здесь можем только сослаться (см. также нижеупомянутый обзор И. Б. Боровского).

О КИСЛОТНЫХ И ОСНОВНЫХ СВОЙСТВАХ КОМПЛЕКСОВ

В основном тексте уже была подробно разобрана своеобразная, открытая Пфейффером, обратимая реакция превращения аква-комплексов в гидроксо-соединения. Вернер сразу оценил огромное значение этой реакции и положил ее в основу предложенной им теории кислот и оснований (см. стр. 241).

Однако, ни Пфейффером, ни Вернером не было высказано представлений о механизме такого рода превращений. В. Коссель в своей знаменитой работе 1916 г.⁴⁾, положившей прочное начало современному физическому подходу к химическим реакциям, коснулся и этого вопроса. Он высказал мысль, что отщепление иона водорода от координативно-связанной воды является следствием электростатического отталкивания иона водорода одноименно-заряженным центральным ионом комплекса. Он же указал на то, что повышения кислотных свойств координативно-связанной воды следует ожидать с ростом заряда центрального иона.

Исследования, произведенные в Платиновом Институте Академии Наук СССР, показали, что эта „гидроксо“-реакция не является характерной только лишь для случая координативно-связанной воды, но что подобные же явления имеют место и для других координированных молекул типа RH , т. е. содержащих способный к отщеплению протон.

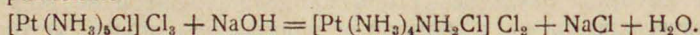
¹⁾ V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, VII и VIII (1926—1927) (на русском языке имеется обзор кристаллохимических работ В. М. Гольдшмидта, составленный И. Б. Боровским) „Основные идеи геохимии“, вып. I, Л.-град, 1933 г.; V. M. Goldschmidt, *Ber.*, **60**, 1263 (1927); V. M. Goldschmidt, *Z. El.* **34**, 453 (1928).

²⁾ Jakob, *Helv. Chim. Acta* **3**, 669 (1920).

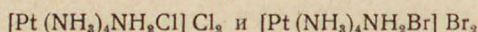
³⁾ L. Pauling, *Z. f. Kryst.* **74**, 213 (1930), *Proc. Nat. Ac. W.* **16**, 453 (1930).

⁴⁾ W. Kossel, *Ann. d. Phys.* **49**, 229 (1916)

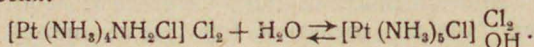
Л. А. Чугаев еще в 1915 г. показал, что при осторожном действии щелочи на им же открытые соединения платипентаминового ряда $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ или $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_3$ получаются очень интересные соединения состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ или $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Br}]\text{Br}_2$, которые содержат при ионе четырехвалентной платины амидную группу ¹⁾. Самый процесс идет по уравнению:



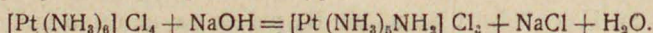
Под действием щелочи, стало быть, происходит нарушение молекулярной целости одного из координированных аммиаков, образуется амидогруппа, и валентность исходного комплексного иона понижается на единицу.



представляют собой желтые кристаллические порошки, при растворении в воде сообщаящие ей щелочную реакцию и при действии кислот обратно переходящие в соединения пентаминового ряда. Щелочная реакция водных растворов амидохлортетраммина и его бромистого аналога объясняется наличием равновесия:

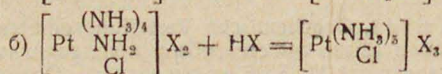
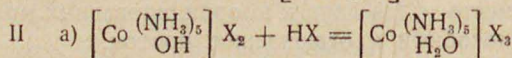
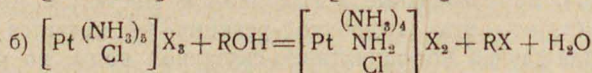
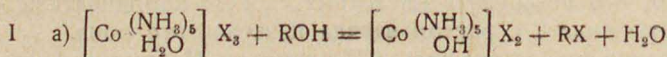


А. А. Гринберг исследовал спектрографически как реакцию Чугаева, так и действие щелочи на некоторые другие аммиакаты четырехвалентной платины ²⁾. При этом выяснилось, что вышеупомянутое превращение пентамина в амидотетраммин сопровождается резким обратимым изменением ультрафиолетового спектра поглощения, так что $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ можно рассматривать, как модель неорганических индикаторов. Совершенно такое же отношение к щелочи показывает и гексаммин $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$. Соответствующее превращение выражается уравнением:



Реакции этого типа, состоящие в отщеплении элементов HX от аммиакатов четырехвалентной платины, получили название амидореакций.

Тот же автор указал также на полнейшую аналогию амидо- и гидроксо-реакций ³⁾. Как реакция отщепления элементов HX под действием щелочи, так и обратная реакция действия кислот на амидо- и гидроксосоединения протекают совершенно однотипно:



¹⁾ Л. А. Чугаев, С. р. 160, 840 (1916); С. р. 161, 699 (1916); Z. a. Ch. 137 1 (1924).

²⁾ A. Grünberg, Z. a. Ch. 138, 333 (1924).

³⁾ loc. cit.

В обоих случаях имеет место нарушение молекулярной целостности заместителя, при чем координативно-связанные молекулы H_2O и NH_3 переходят соответственно в группы OH и NH_2 . И. И. Черняев при своих исследованиях над соединениями четырехвалентной платины синтезировал очень большое количество амидотриаминов и амидодиаминов¹⁾. Все эти соединения совершенно аналогичны вышеупомянутому амидохлортетраммину Л. А. Чугаева. Поскольку во внутренней сфере комплекса содержится хлор или бром, все эти продукты окрашены в различные оттенки желтого цвета. Самая амидо-реакция спектрально характеризуется изменением близкого ультрафиолетового спектра, наличие же внутрисферных галогенов вызывает bathochromный эффект. И. И. Черняев нашел также, что соответствующее превращение наблюдается и на координативно-связанных молекулах метиламина и этиламина, которые при этом переходят в метилимид и этилимид, играющие ту же роль, как и стоящая при атоме четырехвалентной платины группа NH_2 .

К этому надо еще добавить, что подобная же реакция имеет место в случае координативно-связанного диметилглиоксима, гидроксиламина и даже, как показал А. А. Гринберг, координативно-связанного иона HC_2O_4^- , претерпевающего в результате комплексообразования с двухвалентной платиной увеличение степени диссоциации. Эти реакции были подробно изучены А. А. Гринбергом и Г. П. Фаерманом, которым удалось выяснить относящиеся сюда основные закономерности²⁾. В этом исследовании оказалось возможным дать физико-химическую характеристику как амидов, так и аммиакатов четырехвалентной платины. Оказалось, что амиды платины представляют собой основания порядка аммиака, много превосходящие по силе пиридин, не говоря уже об анилине. Амидо-диамины являются более сильными основаниями, чем триамины, эти последние — более, чем тетраамины.

Аммиакаты $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, напротив того, представляют собой слабые кислоты, по силе близкие к борной кислоте. По кислотным свойствам аммиакаты состава $\text{PtCl}_4 \cdot n\text{NH}_3$ располагаются в следующий ряд:



Цифровые данные, характеризующие кислотные свойства аммиакатов, сопоставлены в нижеследующих таблицах.

Таким образом, был получен на первый взгляд кажущийся парадоксальным факт, что по мере накопления в комплексной молекуле аммиака повышаются ее кислотные свойства. Парадоксальность этого факта, однако, исчезает при более внимательном подходе к явлению. В водном растворе аммиак является основанием потому, что его молекула связывается с H^+ -ионом, при чем освобождается эквивалентное количество гидроксильных ионов. В комплексах аммиак вместо H^+ -иона уже присоединен к иону металла, поэтому основные свойства его тем самым ликвидированы. Наоборот,

¹⁾ И. И. Черняев, Изв. Плат. Инст. 5,6 и т. д.

²⁾ А. А. Гринберг и Г. П. Фаерман, З. а. Сп. 193, 193 (1930), а также Журн. физич. химии т. IV, вып. 2, 204 (1933).

здесь на первый план выступает его природа, как водородистого соединения, способного проявлять кислотные свойства.

ТАБЛИЦА 1

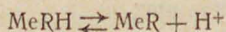
А.			Б. Зависимость pH от разведения для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_4$; $t = 20^\circ$		
Формула	pH при $c=10^{-3}$	$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c}$	Концентрация	pH	$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_4$. .	5,9	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$c = 0,63 \cdot 10^{-2}$. .	5,5	$1,63 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_3$	6,0—6,1	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$c = 0,32 \cdot 10^{-2}$. .	5,6	$1,95 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}_2$	6,3	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$c = 0,16 \cdot 10^{-2}$. .	5,8	$1,58 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_4]$. .	нейтр.	—	$c = 0,08 \cdot 10^{-2}$. .	5,9	$1,99 \cdot 10^{-9}$

ТАБЛИЦА 2

Зависимость pH от температуры для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_4$; $c = 2 \cdot 10^{-3}$

t°	Видим. pH	ΔpH	Исправл. pH	$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c}$
20	5,8	0	5,8	$1,27 \cdot 10^{-9}$
30	5,7	—0,05	5,65	$2,5 \cdot 10^{-9}$
50	5,3	—0,15	5,15	$2,5 \cdot 10^{-8}$

А. А. Гринберг и Г. П. Фаерман показали, что найденный ими фактический материал находит вполне удовлетворительное объяснение при последовательном развитии электростатической точки зрения, впервые выдвинутой Косселем. В основе амидо-реакции, гидроксо-реакции и других аналогичных превращений (метиламина, этиламина, диметилглиоксима, гидроксилamina, биоксалат-иона и т. п.) лежит один и тот же процесс, который может быть выражен схематически уравнением:



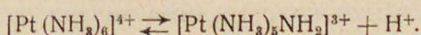
и который заключается в электростатическом отталкивании протонов положительно-заряженным центральным ионом комплекса. Чем выше заряд центрального иона, тем более сильно, при прочих равных условиях, должен быть выражен этот эффект, который авторы обозначают, как эффект Коссе-ля. Поэтому, например, координативно-связанная молекула воды, будучи помещена в поле трехвалентного иона, должна испытывать более сильное увеличение степени диссоциации, нежели в поле двухвалентного иона, а в поле четырехвалентного иона степень диссоциации должна быть сильнее, чем в случае трехвалентного. Нижеприводимая табл. 3 иллюстрирует кислотные свойства воды в сходственно построенных комплексах трех- и четырехвалентных металлов. Эти данные помогают понять многие давно устано-

ТАБЛИЦА 3¹⁾

Соединение	$K_{\text{дисс.}}$	Примечания
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{H}_2\text{O}]^{+++} \dots$	$2,04 \cdot 10^{-6}$	$V = \infty$ $V = \infty$; при $c = 10^{-3}$, $K_{\text{дисс.}} = 5,36 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+++} \dots$	$1,38 \cdot 10^{-6}$	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{++++} \dots$	10^{-4}	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+++} \dots$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+++} \dots$	$2 \cdot 10^{-5}$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+++} \dots$	$4 \cdot 10^{-4}$	
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++} \dots$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++} \dots$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	

вленные экспериментальные факты, вроде, например, трудной доступности аквосоединений четырехвалентной платины наряду с широкой распространенностью соответствующих гидроксосоединений. С другой стороны, при данном заряде центрального иона и одинаковом расстоянии r от центрального иона до лабилизуемого протона, большую степень диссоциации будет испытывать та координированная группа RH , которая уже в свободном состоянии характеризуется большей подвижностью водорода. Поэтому представляется естественным, что для заметного усиления степени диссоциации координативно-связанной воды оказывается вполне достаточным поле трехвалентного положительного иона, между тем как аммиак в этих условиях претерпевает очень слабое увеличение степени диссоциации и для значительной лабильзации его протона требуется воздействие более высокого центрального заряда. Там, где группа RH и в свободном состоянии заметно диссоциирована (напр. ион HC_2O_4^-) может оказаться достаточным уже и влияние двухвалентного положительного иона. Наконец, третьим важным фактором, определяющим степень кислотности комплексных ионов, является заряд всего комплексного иона в целом. Значение этого фактора в применении к аква-ионам было выдвинуто Бьеррумом и, особенно, Бренстедом. Применительно к аммиакатам, значение этого фактора может быть иллюстрировано примерами, приведенными на стр. 439 (ряд, в который располагаются аммиакаты четырехвалентной платины по силе кислотной функции).

Кислотами здесь, собственно, являются ионы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ и т. п. диссоциирующие по схеме:



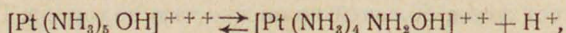
¹⁾ Приведенный в таблице цифровой материал, между прочим, показывает, что скопление в пределах внутренней сферы протонсодержащих молекул RH (в данном частном случае молекул воды) также является фактором, повышающим кислотность комплексного иона. Возможно, что это происходит за счет взаимного расталкивания протонов.

Уже отмеченная последовательность в силе кислотной функции аммиаков четырехвалентной платины и объясняется тем, что отщепившемуся Н-иону труднее присоединиться к трехвалентному амидокатиону, нежели к двухвалентному, одновалентному или, наконец, незаряженному. Элементарное вычисление, произведенное на основе учета одного лишь кулоновского взаимодействия зарядов приводит к выводам, вполне удовлетворительно согласующимся с данными измерения. Этот же фактор (заряд комплексного иона) обуславливает то обстоятельство, что амидодиамины представляют собой более сильные основания, чем амидо-триамины и амидотетраамины.

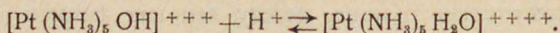
Указанные три фактора (заряд центрального иона, заряд комплексного иона и степень диссоциации координированной группы) и являются наиболее существенными в определении наличия и интенсивности у комплекса кислотных или основных свойств. Всякий комплекс, содержащий группы RH , принципиально может быть кислотой; всякий комплекс, содержащий группы R („кислотные“ остатки), принципиально может быть основанием, а одновременное присутствие в составе комплекса групп RH и R является залогом наличия у комплекса амфотерных свойств.

Действительно, амфотерные свойства были обнаружены А. А. Гринбергом и Г. П. Фаерманом у гидроксоаммиаков четырехвалентной платины, в частности у соединения $[Pt(NH_3)_5OH]Cl_3$.

Кислотные свойства этого соединения обусловлены диссоциацией по типу:



а основные — процессом, протекающим по уравнению:



Если обозначить заряд центрального иона через e , заряд комплексного иона через E и степень диссоциации группы RH в свободном состоянии через α , то

$$\begin{aligned} E &= f(e, \alpha) \\ \Delta\alpha &= \varphi(e, E) \\ A &= F(e, E, \alpha), \end{aligned}$$

где A — кислотность, а $\Delta\alpha$ — увеличение степени диссоциации группы RH в результате комплексообразования.

Заряд комплексного иона, таким образом, определяется зарядом центрального иона и степенью диссоциации координированной группы RH . Если группа RH не диссоциирует ($\alpha = 0$), то заряд комплексного иона должен быть равен заряду центрального иона. Если же группа RH заметно диссоциирует, то должно существовать равновесие, и в растворе наряду с „нормально“ заряженными комплексными ионами, для которых

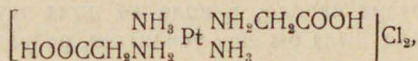
$$E = e,$$

должны присутствовать также комплексные ионы, несущие заряд

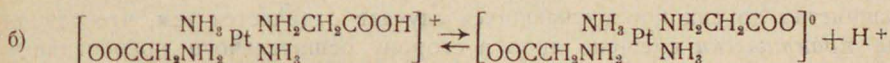
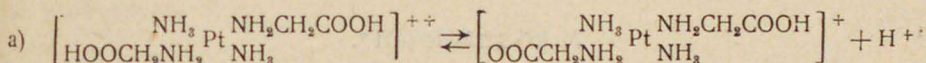
$$E = e - n,$$

где n — число отщепляющихся от комплекса протонов.

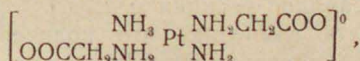
Зависимость заряда комплексного иона от степени диссоциации координированной группы очевидна уже на примере амидо- и гидроксо-реакций. С особенной отчетливостью, однако, она видна на соединениях двухвалентной платины с гликоколле, изученных А. А. Гринбергом и Б. В. Птицыным¹⁾. Так может быть синтезировано соединение:



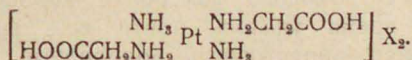
которое может быть выделено из раствора добавлением крепкой соляной кислоты. Может быть с полной очевидностью показано, что это соединение состоит из двухвалентного катиона и двух ионов хлора. Однако, если это соединение растворить в воде, то имеет место диссоциация по уравнениям:



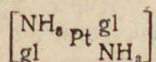
Добавление щелочи окончательно смещает равновесие, и из раствора выпадает соединение:



которое практически является неэлектролитом, обладает очень слабыми основными свойствами за счет идущего в небольшой степени присоединения H-ионов воды и легко растворяется в кислотах, образуя соединения



Соединение



совершенно аналогично амидо- и гидроксо-основаниям²⁾.

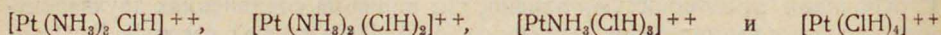
Приведенное представление о факторах, обуславливающих заряд комплексного иона, может быть чрезвычайно обобщено. Так, мы можем считать нормальным такое положение, при котором заряд комплексного иона равен заряду центрального иона. Все отклонения от этого могут быть сведены к диссоциации координированных групп RH. Так, для случая комплексов двухвалентной платины заряд комплексного иона должен быть равен двум. Там, где не имеет места диссоциация внутрисферных групп (или вернее там, где эта диссоциация настолько мала, что не может быть уловлена на опыте), это действительно соблюдается.

Примером могут служить тетрааминные двухвалентной платины, напр. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$. Этот же заряд должен сохраниться, если заменять молекулы аммиака иными координированными группами RH, напр. HCl. При

¹⁾ А. Grünberg и В. Ptizyn, J. pr. 136, 143 (1933).

²⁾ gl = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, glH = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

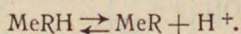
последовательном замещении молекул NH_3 молекулами хлористого водорода должны получиться ионы:



На самом деле эти ионы не образуются, ибо HCl уже в свободном состоянии диссоциирована нацело, в поле же иона двухвалентной платины эта диссоциация должна была бы еще усилиться, результатом чего является полное отщепление H -ионов и соответствующее снижение заряда комплексного иона на 1, 2, 3 и 4 единицы.

Совершенно такая же картина получается и для соединений четырехвалентной платины, трехвалентных кобальта, хрома и т. д.

Отсюда следует, что поскольку дело идет о комплексах, содержащих группы RH или R , то мы всегда должны иметь место с равновесием типа:



Большинство до сих пор изучавшихся случаев отличается тем, что равновесие *практически* смещено либо в сторону решительного преобладания в растворе ионов типа MeRH , либо ионов MR . Тем более интересными являются системы, в которых это равновесие можно наблюдать и изучать („гидроксо“-реакции, „амидо“-реакции и т. д.)

Не может подлежать сомнению, что количество случаев, в которых имеет место доступное экспериментальному изучению равновесие, будет возрастать с вовлечением в круг исследования комплексов, заключающих остатки очень слабых кислот.

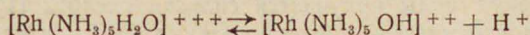
А. А. Гринберг и Г. П. Фаерман охарактеризовали кислотные свойства аммиакатов с помощью измерения концентрации водородных ионов. В последнее время удалось пойти еще значительно дальше. Удалось непосредственно протитровать водородные ионы пентамина и гексаммина четырехвалентной платины, применяя в качестве индикатора нитрамин. В этих условиях количественно титруется по одному водородному иону обоих комплексов. Очевидно, вторая константа диссоциации кислот $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+++}$ лежит значительно ниже, так что второй водород заметно не титруется.

Бренстед и Фольквартц произвели количественное исследование кислотных свойств ряда аква-ионов трехвалентных элементов, как-то кобальта, хрома, алюминия, родия и т. д.¹⁾ Полученные ими константы диссоциации соответствующих аква-ионов сопоставлены в прилагаемой таблице 3. Если на примере аммиакатов пока не удалось обнаружить на опыте диссоциацию 2-го водородного иона, то для аква-ионов это достигнуто в целом ряде случаев. Поэтому при сравнении силы аква-катионов в зависимости от заряда, необходимо еще считаться со статистическим эффектом определяемым числом молекул воды, могущих подвергнуться диссоциации. Так, гексаквохромиион представляет собой более сильную кислоту, чем дихлоротетраквохромиион, с одной стороны, потому, что в данном случае комплексный ион несет три положительных заряда, а с

¹⁾ Brönsted и Volquartz, Z. physik. Ch. 134, 97 (1928).

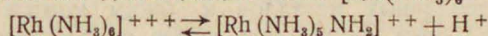
другой стороны — также отчасти и потому, что здесь имеется в общем 12 протонов, а в дихлоротетрааквоионе только восемь.

Среди изученных Бренстедом и Фольквартцем акво-катионов между прочим имеется ион $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+++}$. Для диссоциации этого катиона по уравнению:



Бренстед и Фольквартц дают $K = 5,36 \cdot 10^{-7}$. Величина эта, найденная методом катализа диазоуксусного эфира, относится к $c = \frac{M}{1000}$ и температуре 15° .

Кроме того, А. А. Гринберг и Г. П. Фаерман получили данные относительно кислотной диссоциации иона $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ по уравнению:



В этом случае

$$K = 7,2 \cdot 10^{-12}.$$

Сопоставление этих данных показывает, что соотношение констант акво-пентамина и -гексаммина родия оказывается порядка 10^5 или, иными словами, что комплексно-связанная вода обладает в 10^5 раз большей константой диссоциации, чем комплексно-связанный аммиак.

С помощью этого соотношения мы оказываемся в состоянии по рН аквосоли вычислять рН сходственно-построенного аммиаката и наоборот.

Очень любопытно, что установленное на примере трехвалентного родия соотношение оказалось применимым также к соединениям четырехвалентной платины (и к соединениям трехвалентного кобальта).

Изложенные выше факты и соображения представляют очень значительный интерес для воззрений о природе кислот и оснований вообще. Поскольку мы устанавливаем, что любая молекула типа RH , будучи помещена в поле положительного иона, должна претерпевать усиление степени диссоциации, и поскольку это явление всегда имеет место при растворении какого-нибудь иона или соединения, в состав которого входят неполные координативно-насыщенные ионы, в растворителе типа RH , молекулы которого обладают перманентными или могущими быть индуцированными дипольными моментами, мы ясно видим, что выше рассмотренный эффект должен иметь совершенно общее значение.

Кислоты и основания не должны быть рассматриваемы в логической связи с окислами, ибо это только хотя и практически очень важный, но частный случай.

В согласии с основной идеей Косселя, мы должны признать, что кислотные и основные свойства молекулы обуславливаются распределением в молекуле (ионе) электрических зарядов. Химическая природа носителей этих зарядов, вообще говоря, имеет подчиненное значение. Эта идея связана, с одной стороны, с представлением о протоне, как положительно-заряженном водородном ядре, взаимодействие которого с другими частями молекулы неизбежно должно носить электрический характер; с другой же стороны, она учитывает множество фактов, совершенно неукладывающихся в рамки классических представлений о природе кислот и оснований. Подобные факты в изобилии приведены выше. Кроме того,

можно еще указать на то, что в роли кислотных ангидридов могут выступать не только окислы металлоидов и высшие окислы металлов, но также и такие соединения, как PtCl_4 , AuCl_3 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (см. стр. 246) и т. д. Только электростатическая теория позволяет понять, почему при присоединении к PtCl_4 двух молекул воды получается сильная кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$, в то время как присоединение двух молекул NH_3 дает „нейтральное“ недиссоциированное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$. И только последовательное применение этой теории позволило *теоретически* предвидеть и у этого соединения наличие *очень* слабых кислотных свойств.

Электростатическая теория позволяет на единой базе охватить весь экспериментальный материал по кислотным и основным свойствам неорганических соединений. Она дает нам естественный переход от гидратированных ионов щелочных металлов к таким комплексным ионам, как SO_4^{2-} , ClO_4^- и т. д. Здесь происходит синтез представлений о гидратации, гидролизе и комплексообразовании.

Нет никакой принципиальной разницы между, например, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ и $[\text{SO}_4]^-$, поскольку и тот и другой могут быть рассматриваемы, как продукты гидратации ионов Mg^{++} или S^{6+} . Разница только в координационном числе, которое для магния равно шести, а для серы, как и для большинства других маленьких высоко-заряженных ионов, равно четырем. То обстоятельство, что ион магния остается ионом магния, а ион серы превращается в сульфат-ион является лишь следствием различия силы поля (и прежде всего заряда и радиуса) центральных ионов.

Электростатическая теория кислот и оснований, по необходимости, носит несколько схематический характер. Она устанавливает только основные черты явлений, позволяет объединить обширный экспериментальный материал и, что самое главное, позволяет предвидеть и открывать новые неожиданные с классической точки зрения факты. Все же она не представляет собой строгой математически разработанной теории. Мы можем устанавливать основные закономерности, например, усиление степени диссоциации координированной группы в зависимости от заряда центрального иона, можем даже в ряде случаев устанавливать числовые соотношения (напр. отношение степеней диссоциации комплексно-связанных аммиака и воды), но у нас нет возможности провести строгий количественный расчет взаимодействия центрального иона и протона координированной группы. Мы не можем этого сделать не только потому, что нам не хватает экспериментальных данных (например точного расстояния r), но также и потому, что здесь кулоновские силы не могут служить основанием для строгого вычисления. Несомненно, что лабильность протона молекулы RH определяется не только зарядом центрального иона, но и структурой его электронной оболочки, иначе говоря, его поляризационными свойствами, равно как и таковыми же свойствами молекулы RH .

В соответствии с этим представляется более правильным изменить данное на стр. 442 выражение для кислотности комплексных ионов следующим образом:

$$A = f(H, E, \alpha, \beta),$$

где E и α сохраняют ранее указанное значение, H — сила поля централь-

ного иона, определяемая не только зарядом e , но и поляризационными свойствами, а β — поляризуемость координированной группы.

Теоретически можно представить себе такое положение, когда при очень большой степени поляризуемости β координированной группы R_1H она может в результате комплексообразования с сильно-поляризующим центральным ионом показать большую кислотность, чем другая координированная группа R_2H , хотя бы эта последняя в свободном состоянии характеризовалась большей величиной α , нежели молекула R_1H . Однако, таких случаев мы пока не знаем и поэтому можем пока пользоваться упрощенным схематическим выражением:

$$A = f(H, E, \alpha).$$

Замена же e через H имеет большое значение, ибо при таком выражении мы можем учитывать зависимость кислотных и основных свойств комплекса от всех тех факторов, которые влияют на силу поля центрального иона (вернее на ту ее часть, которая определяется поляризационными свойствами). В частности, мы имеем возможность изучать зависимость кислотных и основных свойств координированных групп RH или соответственно R от природы противолежащего $trans$ -радикала. Уж имеющиеся экспериментальные данные (А. А. Гринберга и Д. И. Рябчикова) указывают на то, что обладающие большой поляризуемостью заместители уменьшают степень диссоциации групп RH , расположенных в $trans$ -положении к ним. В соответствии с представлениями, развитыми на стр. 381, здесь имеет место уменьшение поляризации групп RH , а, следовательно, и приближение их свойств к тем, которые свойственны этим группам в некоординированном состоянии¹⁾.

Есть отдельные случаи, когда лабилизирующий эффект центрального иона очень велик, несмотря на относительно скромный заряд. Примером может служить ион Hg^{++} , который в состоянии перевести координированный NH_3 в амидную группу, хотя, например, ион Pt^{++} на это не способен в скольконибудь заметной степени. Можно почти с полной уверенностью сказать (см. также главу о природе сил комплексообразования), что строго количественный подход к рассматриваемым реакциям лежит за пределами досягаемости классической электростатики и требует вмешательства волновой механики. Но все же, повторяю, замечательным является факт, что основные закономерности амидо-, гидроксо- и т. п. реакций происходят так, как если бы в основном имело место взаимодействие локализованных в молекуле зарядов.

Все до сих пор приведенные экспериментальные данные относятся к области водных растворов. За протекший с 1923 г. промежуток времени было произведено также много исследований по изучению кислотных и основных свойств химических соединений в неводных растворителях. В первую очередь здесь должны быть упомянуты замечательные работы Ганча²⁾ и Бренстеда³⁾.

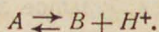
¹⁾ А. Grünberg и D. Rjabtschikoff, *Aeta Physico-Chimica* **3**, 555 (1935).

²⁾ Hantzsch, *Z. El.* **29**, 221 (1923); *B.* **60**, 1933 (1928); *Z. physik. Ch.* **134**, 406 (1928).

³⁾ I. N. Brönsted, *B.* **61**, 2049 (1928); там же указатель прежних работ.

Работы Ганча с полной несомненностью обнаружили наличие типичных кислотных свойств в неводных растворах, мало или даже совсем не проводящих тока. Они ясно показали, что классические представления Аррениуса неприменимы к этим системам.

Основываясь частью на данных Ганча, частью на своих собственных опытах, Бренстед высказал новые воззрения относительно кислот и оснований. Кислота, по Бренстеду, это соединение, способное к отщеплению H^+ -ионов (протонов), а основание — соединение, способное к присоединению протонов. Кислотами и основаниями могут быть не только нейтральные молекулы, но и ионы. С этой точки зрения любой анион кислоты неизбежно является основанием. Соотношение между кислотой и соответствующим основанием выражается схемой:



Мы здесь не можем входить в рассмотрение деталей работ Ганча, Бренстеда и т. п. Соответствующую сводку см. у А. А. Гринберга, Журн. физич. химии, т. 4, 204 (1933).

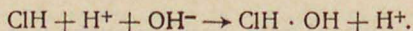
Мы ограничимся здесь указанием на то, что приведенные формальные определения кислоты и основания, данные Бренстедом, могут охватить все известные нам случаи проявления кислотных и основных свойств в любых растворителях.

Здесь нужно еще вкратце остановиться на концепциях Вернера, приведенных по этому вопросу в тексте (стр. 241 и далее).

Применительно к водным растворам можно сказать, что кислотой является любое соединение, способное создать равновесное превышение концентрации водородных ионов над концентрацией гидроксильных; основанием же — любое соединение, действующее в обратном смысле.

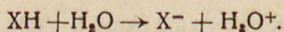
Превышение концентрации водородных ионов над гидроксильными может быть создано или путем отщепления уже имеющихся в растворяемом соединении протонов (акво-кислоты, по Вернеру), или же путем фиксации растворяемым соединением гидроксильных ионов (ангидрокислоты, по Вернеру). Последний эффект можно представить себе так же, как процесс присоединения растворяемым соединением молекулы воды с последующим усилением степени диссоциации координированной воды в поле центрального иона.

Вернер рассматривает, между прочим, галогеноводороды как ангидрокислоты и дает следующую схему их ионизации в водном растворе:



Таким образом, он считает, что непосредственной причиной ионизации является присоединение к недиссоциированной молекуле галогеноводорода иона гидроксила с образованием гидратированного аниона.

В подстрочном примечании на стр. 245 Пфейффер высказывает сомнение в общности такого механизма и указывает на другой возможный механизм, а именно:



На основании всей совокупности известных в настоящее время данных, схему Пфейффера можно считать более правильной. Кроме того, при-

нимая во внимание, что существуют не содержащие протона соединения, могущие вести себя в водном растворе как кислоты не за счет присоединения воды, но других молекул RH (напр., аммиака, аминов и т. д.), следует обобщить представление Вернера об ангидрокислотах, введя представление об ацидогенах. Под ацидогенами мы, стало быть, будем подразумевать соединения, способные присоединять к себе протонсодержащие молекулы с последующим отщеплением водородных ионов.

Что касается оснований, то под этим термином сейчас безусловно следует разумеать соединения или ионы, способные к присоединению ионов водорода.

Поскольку дело идет о гидроксосоединениях тяжелых металлов, этот процесс идет по схеме аддитивного солеобразования, т. е. без разрыва связи между гидроксо-группой и центральным ионом.

Можно ли, однако, как это делает Вернер, непосредственно переносить этот механизм и на случай едких щелочей, т. е. соединений, в которых гидроксильный ион весьма слабо связан с обладающим большим объемом, малым зарядом и малой поляризующей способностью металлическим ионом, — пока сказать трудно. Не исключена возможность, что в данном случае протоны присоединяются не к молекуле $MeOH$, как к таковой, а также и к отщепляющемуся при растворении гидроксида *свободному* иону OH^- . Этот вопрос пока следует считать открытым.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абегг Р. (Abegg R.) 65, 76, 78, 228
 — и Гамбургер А. (Hamburger A.) 102
- Абель И. И. (Abel J. J.) 161
- Адамс М. (Adams M.) см. Ричардсон Г. М.
- Александр Г. (Alexander H.) 176
- Аллан Ф. Б. (Allan F. B.) и Филлипс Т. А. (Phillips T. A.) 154
- Аллен Е. Т. (Allen E. T.) и Роджерс Г. Ф. (Rogers H. F.) 117
- Альбер А. (Alber A.) см. Вейнланд Р. Ф.
- Альфа И. (Alfa J.) см. Вейнланд Р. Ф.
- Андерсен А. К. (Andersen A. K.) см. Бильман Е.
- Антони У. (Antony U.) 359
- Арбузов А. (Arbusow A.) 168
 — и Карташев А. 168.
- Аркель, ван (Arkel van) 380, 385, 418, 430
 — и де-Бур 431, 434, 435
- Арнольди Г. (Arnoldi H.) см. Гофман К. А.
- Арпе А. Е. (Arppe A. E.) 106, 219
- Аррениус Св. (Arrhenius Sv.) 251, 252
- Арчибольд Е. Г. (Archibald E. H.) и Интош Д. Мак. (Intosh D. Mc.) 234, 235, 237
- Астон Ф. В. (Aston F. W.) 5, 6 и Фоулер Р. Г. (Fowler R. H.) 5
- Атак Фр. В. (Attack Fr. W.) 288
- Аткинсон Р. В. (Atkinson R. W.) 140
- Базелли А. (Baselli A.) см. Вернер А.
- Байер А. фон. (Baeyer A. v.) 73
 — и Виллигер В. (Villiger V.) 230
- Бальке К. В. (Balke C. W.) 218
 — и Смитс Е. Ф. (Smith E. F.) 218
- Бальц О. (Balz O.) см. Вёлер Л.
- Бамберггер Е. (Bamberger E.) и Шторх Л. (Storch L.) 225
- Барбьери Г. А. (Barbieri G. A.) 64, 155, 199, 277, 413
- Барг К. (Barth K.) 123, 124
- Баскервиль Ч. (Baskerville Ch.) см. Венабль Ф. П.
- Баски С. (Basci S.) см. Пфейффер П.
- Баудисх О. (Baudisch O.) 281
 — и Ром Г. (Rom H.) 293
- Бедекер Ф. (Boedeker F.) см. Грюн А.
- Бедсон П. П. (Bedson P. P.) 159
- Безекен И. (Boeseken J.) 161
- Бейльштейн (Beilstein) 38, 125, 126, 161, 170, 237, 281
- Бекман Е. (Beckmann E.) 117
- Беллучи И. (Bellucci J.) 151
 — и Корелли Р. (Corelli R.) 108
 — и Паравано Н. (Parravano N.) 117
 — и Сабатини С. (Sabatini S.) 358
 — и Цезарис П. де (Cesaris P. de) 151, 279
- Беммелен И. С. ван (Bemmelen J. M. van) 149
- Берглунд Е. (Berglund E.) 123, 124
- Бергман А. (Bergmann A.) см. Остроумский И.
- Берендт Е. К. (Behrendt E. C.) см. Коппель И.
- Беренс (Behrens) см. Фелькель К.
- Бертело М. (Berthelot M.) 105, 106, 256
 — и Делепин. М. (Delépine M.) 254
- Бертран Г. (Bertrand G.) 117
- Берцелиус И. Я. (Berzelius J. J.) 37, 54, 75, 193
- Бессон А. (Besson A.) и Фурнье Л. (Fournier L.) 95
- Бетте А. (Bette A.) 89
- Бизальский Е. (Biesalski E.) см. Гаузер О.
- Бильман Е. (Bilmmann E.) 170
 — и Андерсен А. К. (Andersen A. C.) 151, 170
 — и Гофф А. (Hoff A.) 170
- Бильц Г. (Biltz H.) и Гермс П. (Herms P.) 135
- Бильц В. (Biltz W.) 27, 56, 65, 68, 69, 70, 91, 298, 308, 385
 — и Вильке-Дорфурт Е. (Wilke-Dörfurt E.) 135
 — и Гримм (Grimm) 68
 — и Гюттиг Г. Ф. (Hüttig G. F.) 65, 255, 256
 — и Мартин В. (Martin W.) 56
 — и Феткенгейер Б. (Fetkenheuer B.) 65, 69, 343, 345, 416
 — и Фишер В. (Fischer W.) 180
 — и Штолленверк В. (Stollenwerk W.) 65, 179, 184
- Биндер К. (Binder K.) см. Вейнланд Р. Ф.

- Биндшедлер Е. (Bindschedler E.) 163
 Бирбрауер К. (Bierbrauer C.) см. Розенгейм А.
 Бирнбаум К. (Birnbäum K.) 106, 124, 149, 169, 170
 Бирон Е. (Biron E.) 193
 Биссет К. К. (Bissett C. C.) см. Турнер В. Е. Ст.
 Битти В. А. (Beatty W. A.) см. Каствль Я. Г.
 Блазберг О. (Blasberg O.) см. Фортман Г.
 Бланшар А. А. (Blanchard) и Виллиланд В. Л. (Williland W. L.) 259
 Блау Ф. (Blau F.) 181, 332, 353
 Блеккетт 4
 Бломстранд К. В. (Blomstrand C. W.) 29, 41, 96, 97, 161, 274
 Бломстранд К. В. и Руделиус К. (Rudelius C.) 161
 Блаз Е. Е. (Blaise E. E.) 56, 159, 198
 Бовис В. И. (Bowis W. J.) см. Вернер А.
 Бодримон Е. (Baudrimont E.) 99, 388
 Бодру Ф. (Bodrou F.) 135
 Бокиш Ф. (Bokisch F.) см. Грюн А.
 Болтвуд Б. Б. (Boltwood B. B.) см. Уэльс Г. Л.
 Болтон К. (Bolton C.) см. Мортон Г.
 Бонгефер 26
 Боннефуа И. (Bonnefoi J.) 69, 184
 Бонсдорф П. А. (Bonsdorff P. A.) 189
 Бор Н. (Bohr N.) 3, 4, 21 — 25, 75, 76
 Борга А. (Borga A.) см. Бруни Г.
 Борн (Born) 25, 374, 376
 Боровский И. Б. 437
 Боте 4
 Брэгг В. Л. (Bragg W. L.) 16, 304, 305
 — и Брэгг В. Г. (Bragg W. H.) 304
 Брандт В. (Brandt W.) см. Маншо В.
 Браун Е. Д. (Braun E. D.) 310
 — И. фон (J. von) 228
 Браунер Б. (Brauner B.) 87
 Бредиг (Bredig) 247
 Бренстед (Brønsted) 441, 447, 448
 — см. Ганч А.
 — и Гевеши Г. фон (Hevesy G. v.) 14
 — и Фолькварц (Volquartz) 444, 445
 Бриггс (Briggs) 358
 Бринер Е. (Briner E.) и Кардозо Е. (Cardoso E.) 326
 Бритлбанк К. (Brittlebank C.) см. Кольшюттер В.
 Брицци Н. (Brizzi N.) см. Пиччини А.
 Бройль-де 23, 25
 Броун Б. М. (Brown B. M.) см. Норрис И. Ф.
 Бруни Г. (Bruni G.) 280
 — и Борга А. (Borga A.) 135
 — и Форнара К. (Fornara C.) 280
 Бруннер (Brunner) 133
 Брюер Р. К. (Brewer R. K.) см. Каленберг Л.
 Бугге Г. (Bugge G.) см. Гофман К. А.
 Будж Ж. Е. (Booge J. E.) см. Кендалл Ж.
 Буза М. А. (Bouzat M. A.) 172
 Бунзен Р. (Bunsen R.) см. Гимли С.
 Бур де см. ван-Аркель
 Буртон-Хетчинс Е. младш. (Burton-Hutchins E. jun.) 113
 Бурсталь Ф. (Buustall F.) см. Морган И.
 Бухнер К. (Buchner K.) см. Гофман К. А.
 Бушарда Г. (Bouchardat G.) 234
 Бьеррум Н. (Bjerrum N.) 207, 208, 252, 319, 320, 441
 — и Гиршфельд-Ганзен Г. (Hirschfeld-Hansen G.) 208
 Бэкер Г. (Baker H.) 146, 151, 193, 218
 Бэкстон Г. Б. (Buckton G. B.) 54, 311, 316
 Вагнер Г. (Wagner H.) см. Гофман К. А.
 — И. (J.) 319
 — Р. (R.) 54, 126, 151
 Валента Е. (Valenta E.) см. Эдер И.
 Валлах О. (Wallach O.) 232, 234
 Валь В. (Wahl W.) 400
 Вальбридж В. К. (Wallbridge W. K.) и Уэльс Г. Л. (Wells H. L.) 108
 Вальден П. (Walden P.) 54, 100, 390, 395, 411
 — и Центнершвер М. (Centnerszwer M.) 100
 Вальтер Е. (Walter E.) см. Вейнланд Р.
 Ванзелин И. (Wanselin J.) см. Класон Р.
 Ванино Л. (Vanino L.) и Гаузер О. (Hauser O.) 108
 Вант-Гофф Я. Г. (Hoff J. H. van't) 71, 74, 189, 190, 436, 437
 — и Мейергоффер В. (Meyerhoffer W.) 56, 189, 190
 — и Лабель 435
 Варе Р. (Varet R.) 181, 182, 183
 Вартенберг В. (Wartenberg V.) 112
 Вебер Р. (Weber R.) 99, 105
 Вегар Л. (Vegard L.) 191
 Ведекинд Е. (Wedekind E.) и Кох А. (Koch A.) 232, 237
 Везе М. (Vèze M.) см. Жоли А.
 — и Винтребер Л. (Wintrebert L.) 143
 Вейганд Ф. (Weigand F.) 127
 Вейнланд Р. Ф. (Weinland R. F.) 128, 129, 184, 190, 275, 276
 — Альбер А. (Alber A.) и Швейгер И. (Schweiger J.) 190
 — и Альфа И. (Alfa J.) 147
 — и Биндер К. (B nder K.) 283
 — и Вальтер Е. (Walter E.) 361
 — и Герц А. (Herz A.) 287
 — и Гибер В. (Hieber W.) 278
 — и Груль П. (Gruhl P.) 190
 — и Гусман Э. (Gussmann E.) 277, 278
 — и Денцель В. (Denzel W.) 283
 — и Кёппен О. (Köppen O.) 100

- Вейнланд Р. Ф. и Кнёл В. (Knöll W.) 147
 — и Лауенштейн О. (Lauenstein O.) 89, 145
 — и Левкович Г. (Lewkowicz H.) 237, 253
 — и Пауль Ф. (Paul F.) 360
 — и Рейлен Г. (Reihlen H.) 128
 — и Рейшле Ф. (Reischle F.) 253
 — и Фейге К. (Feige C.) 190
 — и Фридрих В. (Friedrich W.) 147
 — и Швейгер И. (Schweiger J.) 190
 — и Шлегельмильх Ф. (Schlegelmilch F.) 102, 103
 — и Шмид Г. (Schmid H.) 216, 217, 218
 — и Шторц Л. (Storz L.) 147
 — и Шуман Т. (Schumann Th.) 207
 Вейсенберг К. (Weissenberg) 435, 436
 — см. Марк
 Вейц Э. (Weitz E.) 184
 Вёлер Ф. (Wohlör F.) 54, 124
 — Л. (L.) и Бальц О. (Balz O.) 65
 — и Мартин Ф. (Martin F.) 151
 — и Штрейхер С. (Streicher S.) 34, 36, 65
 Венабль Ф. П. (Venable F. P.) и Баскервиль Ч. (Baskerville Ch.) 124
 Вендель Ф. (Wendel F.) см. Мейер Р. И.
 Венцинг М. (Wenzing M.) 227
 Вернер А. (Werner A.) 17, 19, 31, 37, 45, 52, 58, 71, 75, 78, 80, 82, 86, 87, 88, 95, 109, 117, 123, 147, 163, 167, 177, 178, 181, 186, 188, 203, 205, 206, 211, 212, 213, 214, 215, 217, 218, 219, 228, 230, 233, 238, 239, 240, 241, 244, 245, 248, 251, 260, 261, 263, 264, 265, 266, 267, 270, 272, 291, 295, 299, 300, 301, 303, 307, 313, 317, 318, 320, 321, 323, 324, 325, 328, 329, 331, 332, 333, 334, 337, 339, 342, 343, 345, 348, 353, 354, 357, 360, 362, 386, 388, 390, 391, 392, 394, 395, 404, 406, 407, 428, 436, 437, 448, 449
 — и Базелли А. (Baselli A.) 266
 — и Бовис В. И., Гоблик А., Шварц Г. и Сурбер Г. (Bovis W. J., Hoblik A., Schwarz H. и Surber H.) 339
 — и Вильмос А. (Vilmos A.) 59, 311
 — и Вольберг А. (Wolberg A.) 213, 321
 — и Фрис О. де (Vries O. de) 162, 163
 Вернер А. и Герб Л. (Gerb L.) 323, 333
 — и Гослингс Н. (Goslings N.) 59
 — и Грюгер Г. (Grüger H.) 333
 — и Грюн А. (Grün A.) 163, 213, 214, 321
 — и Губер Р. (Huber R.) 208, 319
 — и Губсер А. (Gubser A.) 151, 207, 296, 319
 — и Динклагер К. (Dinklage K.) 57
 — и Иованович И. (Jovanovits J.) 318
 — и Калькман Д. (Kalkmann D.) 199
 Вернер А. и Каррер П. (Karrer P.) 329
 — и Клейн А. (Klein A.) 295, 321, 333
 — и Клиен И. (Klien J.) 212, 214
 — и Клиен Р. (Klien R.) 213, 294
 — и Косташеску Н. (Costachescu N.) 300, 319
 — и Майборн А. (Maiborn A.) 161
 — и Матиссен С. А. (Matissen S. A.) 285
 — и Милиус А. (Mylius A.) 264
 — и Миолати А. (Miolati A.) 49, 162, 163, 175, 222, 317
 — и Мюллер Г. (Müller H.) 215, 294
 — и Пфейффер П. (Pfeiffer P.) 1, 161
 — и Смирнов А. П. (Smirnoff A. P.) 362
 — и Хэмфрей Э. (Humphrey E.) 333
 — и Штейнцер Ф. (Steinitzer F.) и Рюккер Ф. (Rücker F.) 266
 — и Фрелих А. (Fröhlich A.) 333
 Виде О. (Wiede O.) и Гофман К. А. (Hofmann K. A.) 163
 Вик Г. И. (Wyk H. J.) 229
 Виков (Wyckoff) и Позняк Е. (Posnjak E.) 361
 Виллигер В. (Villiger V.) см. Байер А. Ф.
 Виллиланд В. Л. (Williland W. L.) 259
 Виллис И. М. (Willis J. M.) см. Уэльс Г. Л.
 Вильгеродт К. (Willgerodt C.) 254
 Вилке-Дёрфурт Э. (Wilke-Dörfurt E.) см. Бильц
 Вильм М. Э. (Willm M. E.) 100
 Вильм Т. (Wilm Th.) 54, 298
 Вильмос А. (Vilmos A.) см. Вернер А.
 Вильштеттер Р. (Willstätter R.) 308
 — и Пуммерер Р. (Pummerer P.) 232
 — и Штоль А. (Stoll A.) 283, 291
 Вильямс П. (Williams P.) 138
 — В. К. (W. C.) 159
 Вильямсон А. (Williamson A.) 28, 30
 Винклер Г. (Winkler H.) см. Лей Г.
 Винтребер Л. (Wintrebert L.) 143, 147, 148
 — см. Везес М.
 Вислиценус И. (Wislicenus J.) 74
 Витали Д. (Vitali D.) 254
 Виттиг Г. (Wittig G.) 419
 Владимиров Н. (Wladimirow N.) см. Чу-гаев Л.
 Воге П. (Woge P.) см. Розенгейм А.
 Волластон 388
 Вольберг А. (Wolberg A.) см. Вернер А.
 Вольдендорп И. И. (Woldendorp J. J.) 127, 353, 354
 Врохем И. фон (Wrochem J. v.) см. Милиус Ф.
 Вырубов Г. (Wyroubow G.) 125
 Вюрц А. (Wurtz A.) 29

- Гааз И. (Haas J.) см. Маншо В.
 Гаазе А. (Haase A.) 123
 Габер Ф. (Haber F.) 308
 Гага Т. (Haga T.) 326
 Гадов Е. А. (Hadow E. A.) 54
 Гайман М. (Haimann M.) см. Пфейффер П.
 Галь Г. (Gal G.) см. Кагур А.
 Гальберштадт В. (Halberstadt W.) 54, 106
 Гальперин О. (Halperin O.) см. Пфейффер П.
 Гамбургер А. (Hamburger A.) см. Абегг Р.
 Ганглов В. К. (Gangloff W. C.) см. Гендерсон В. Э.
 Ганзен А. фон (Hansen A. v.) см. Констам Е. И.
 Ганч А. (Hantzsck A.) 102, 110, 232, 236, 314, 324, 325, 358, 405, 416, 417, 418, 447, 448
 — и Бренстед (Brønsted I. N.) 447
 — и Гейльброн И. (Heilbron J.) 358
 — и Гол А. (Holl A.) 326
 — и Граф В. (Graf W.) 257
 — и Денсторф О. (Denstorff O.) 232, 257
 — и Робертсон П. В. (Robertson P. W.) 358
 — и Робизон Р. (Robison R.) 358
 — и Розенблатт Ф. (Rosenblatt F.) 410, 411
 Гарфункель А. (Garfunkel A.) см. Розенгейм А.
 Гасселин В. (Gasselin V.) 159
 Гаузер О. (Hauser O.) 145
 — см. Ванино Л.
 — и Бизальский Е. (Biesalski E.) 358
 Гаусман С. (Hausmann S.) и Левенталь И. (Löwenthal J.) 125
 Гевеши Г. фон (Hevesy G. v.) 14, 361
 Геглунд (Hoeglund) см. Клеве П. Т.
 Гедин С. Г. (Hedin S. G.) 163
 Гейде К. фон-дер (Heide K. v. der) и Гофман К. А. (Hoffmann K. A.) 56, 148
 Гейзенгаймер Г. (Geisenheimer G.) 167
 Гейльброн И. (Heilbron J.) см. Ганч А.
 Гейзенберг 25
 Гей-Люссак Л. (Gay-Lussak L.) 27
 Гейслер Фр. (Heusler Fr.) 158
 Гейтер А. (Geuther A.) 102, 103
 Гейтлер 25
 Гельвиг К. (Hellwig K.) 254
 Гельмгольц 2, 3
 Гендерсон В. Е. (Henderson W. E.) и Ганглов В. К. (Gangloff W. C.) 170
 Геннеберг (Henneberg) 327
 Генслер О. (Genssler O.) см. Занд И.
 Гентеле И. Г. (Gentele J. G.) 130
 Герб Л. (Gerb L.) см. Вернер А.
 — см. Розенгейм А.
 Гердес Б. (Gerdes B.) 54
 Герман К. (Hermann C.) 140, 404
 Герман Фр. (Hermann Fr.) см. Гильперт З.
 Гермс П. (Herms P.) см. Бильц Г.
 Герти Ч. Г. (Herty Ch. H.) и Дэвис (Davis) 215, 275
 Герц А. (Hertz A.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Геслинг Г. фон (Hessling G. von) см. Рейлен Г.
 Гефелин Г. (Haefelin G.) см. Пфейффер П.
 Гефтер Л. (Heffter L.) 190
 Гехт Л. (Hecht L.) см. Руф О.
 Гехтлен Ф. (Höchtlen F.) см. Гофман К. А.
 Гиббс В. (Gibbs W.) 121, 264, 317, 333
 Гибер В. (Hieber W.) см. Вейнланд Р. Ф.
 — и сотрудуники 258
 — и Петтер (Vetter H.) 258
 Гилл А. К. (Gill A. C.) см. Денис М.
 Гильперт С. (Hilpert S.) и Герман Фр. (Hermann Fr.) 361
 Гимли К. (Himly C.) и Бунзен Р. (Bunzen R.) 298
 Гинке А. (Hinke A.) 164
 Гинрихсен Ф. (Hinrichsen F. W.) 72
 Гиоргиес Г. (Giorgies G.) см. Пичини А.
 Гиршфельд-Ганзен Г. (Hirschfeld-Hansen) см. Бьеррум Н.
 Гирц Г. (Hirtz H.) см. Монд Л.
 Гитторф В. (Hittorf W.) и Салковский Г. (Salkowsky H.) 45
 Гладстон И. Г. (Gladstone J. H.) и Гольмс И. Д. (Holms J. D.) 166
 Глатцель Е. (Glatzel E.) 134
 Гмелин (Gmelin) 87, 121, 163, 183, 218, 388
 Гоблик А. (Hoblik A.) см. Вернер А.
 Гогевефф С. (Hoogewerff S.) и Дорп, ван (Dorp van) 237
 Гольдман Р. (Goldmann R.) см. Коппель И.
 Гольдшмидт В. М. (Goldschmidt V. M.) 369, 371, 373, 425, 426, 428, 429, 433, 437
 Гольдшмидт Е. (Goldschmidt E.) см. Мейер Р. И.
 Голл А. (Holl A.) см. Ганч А.
 Гольмс И. Д. (Holms J.) см. Гладстон И. Г.
 Гольст Н. О. (Holst N. O.) 54
 Гольц И. (Holtz J.) см. Шленк В.
 Гольцман М. (Holzmann M.) 119
 Гомберг М. (Gomberg M.) 100
 — и Коне Л. Г. (Cone L. H.) 160
 Горалевич Д. К. 36, 109
 Горстман А. (Horstmann A.) 225
 Гослингс Н. (Goslings N.) см. Вернер А.
 Госнер Б. (Goszner B.) 193
 Гой Д. Л. (Howe J. L.) 358, 403
 Гофаккер Г. (Hofacker G.) 144
 Гофман К. А. (Hofmann K. A.) 54, 166
 — и Арнольди Г. (Arnoldi H.) 172
 — и Бугге Г. (Bugge G.) 137
 — и Бухнер К. (Buchner K.) 152

- Гофман К. А. и Вагнер Г. (Wagner H.) 152
 — см. Виле О. Ф.
 — см. Гейде К. фон дер
 — и Гехтлен Ф. (Höchtlen F.) 135
 — и Кирмрейтер Г. (Kirmreuther H.) 236
 — и Кюсперт Ф. (Küspert F.) 172
 — Метцлер А. (Metzler A.) и Лехер Г. (Lecher H.) 236
 — и Рейнш С. (Reinsch S.) 213, 333
 Гофман М. К. (Hoffmann M. K.) 183, 189,
 Гофф А. (Hoff A.) см. Бильман Э.
 Гофф-вант Я. Г. (Hoff J. H. van't) 59, 71,
 74, 189, 190
 — и Мейергоффер (Meyerhoffer) 56
 Грайлих И. (Grailich J.) 193
 Граф В. (Graf W.) см. Ганч А.
 Грёгер М. (Gröger M.) 203
 Гримм 68
 Гримо Е. (Grimaux E.) 227
 Гринберг А. А. (Grünberg A. A.) 88, 91,
 93, 94, 109, 110, 112, 113, 121, 219,
 363—43, 381, 382, 384, 396, 405, 406,
 407, 412, 415, 418, 438, 439, 448
 — и Волштейн Л. М. 409
 — и Птицын Б. В. 408, 415, 420, 443
 — и Рябчиков Д. И. 447
 — и Фаерман Г. П. 439, 440, 442,
 444, 445
 — и Шульман В. М. 415
 — и Шульман В. М. и Хорунжен-
 ков С. и. 381, 423, 424
 Гросманн Г. (Grossmann H.) 108, 141, 181
 — и Кремер Г. (Krämer H.) 143
 — и Шюк Б. (Schück B.) 280
 Грот П. (Groth P.) 87, 389
 Груль П. (Grühl P.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Грэхем Т. (Graham Th.) 125, 126
 Грюнкаут А. (Grünkraut A.) см. Янтш
 Грюгер Г. (Grüger H.) см. Вернер А.
 Грюн А. (Grün A.) 197, 321
 — см. Вернер А.
 — и Бедекер Ф. (Boedeker F.) 196, 300
 — и Бокиш Ф. (Bockish F.) 196
 — и Гузман И. (Husmann I.) 197
 Гуарески И. (Guareschi I.) 183
 Губер Р. (Huber R.) см. Вернер А.
 Губсер А. (Gubser A.) см. Вернер А.
 Гузман И. (Husmann J.) см. Грюн А.
 Гульддинг Е. (Goulding E.) см. Ден-
 стен В. Р.
 Гуссманн Е. (Gussmann E.) см. Вейн-
 ланд Р. Ф.
 Гуталь (Goutal) см. Карно Ад.
 Гутбьер А. (Gutbier A.) 87, 95, 361
 — и Мюллер М. (Müller M.) 361
 Гутчинс Е. В. младш. (Hutchins E. B.
 jun.) 113
 Гюн см. Рейлен Г.
 Гюттиг Г. Ф. (Huttig G. F.) 56, 65, 69,
 180, 369
 — см. Бильц В.
 — и Мартин В. (Martin W.) 180
 Давидсон И. (Davidsohn J.) см. Розен-
 гейм А.
 Дальтон (Dalton) 30, 388
 Даммер (Dammer) 54, 124, 222, 327
 Дамур А. (Damour A.) и Девиль, Г.
 Сент-Клер (Déville H. Sainte-Claire)
 119
 Даферт О. А. (Dafert O. A.) 170
 Дебай П. (Debye P.) и Шерппер П.
 (Scherrer P.) 304, 306
 Дебрей Г. (Debray H.) 125
 Дебьерн А. (Debierne A.) см. Урбэн Г.
 Девиль Г. Сент-Клер (Déville H. Sainte-
 Claire) 54
 — см. Дамур А.
 Дейсен Е. (Deussen E.) 102
 Делаконтен М. (Delafontaine M.) 57, 193
 Делепин М. (Delépine M.) 95, 122, 152,
 155, 342, 354, 391, 395, 403
 — см. Бертело М.
 — и Шаронна Р. (Charonnat R.) 391,
 403
 Демарсе Е. (Demarçay E.) 119, 161
 Демпстер А. 3.
 Ден Е. (Dehn E.) см. Розенгейм А.
 Деннис Л. М. (Dennis L. M.), Доан М.
 (Doan M.) и Гиль А. К. (Gill A. C.)
 136
 Дёнстен В. Р. (Dunstan W. R.) и Гуль-
 динг Е. (Goulding E.) 227, 228
 Денсторф К. (Denstorff C.) см. Ганч А.
 Денцель В. (Denzel W.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Джексон К. (Jackson C.) см. Комей А. Г.
 Джемисон Г. К. (Jamieson G. C.) 121
 Джермер 24
 Джинальдини К. (Gialdini C.) 126
 — см. Миолати А.
 Диверс Е. (Divers E.) и Шимидзу Т.
 (Schimidzu T.) 123
 Дикинсон (Dickinson) 413
 Дильтей В. (Dilthey W.) 332
 — Эдуардов Ф. (Eduardoff F.) и Шу-
 махер Ф. И. (Schumacher F. J.) 284
 Динклагер К. (Dinklage K.) см. Вернер А.
 Дитте А. (Ditte A.) 105
 Доан М. (Doan M.) см. Деннис М.
 Дорп, ван (Dorp, van) см. Гугеверф С.
 Дорфман Я. 384
 Дрексель Е. (Drechsel E.) 135, 180
 Дрю (Drew) 415
 — Пинкард Д. В., Уордлау В. и
 Кох Е. Г. (Pincard F. W., Wardlaw W.
 и Cok E. G.) 409
 — и Хед (Head) 414
 — см. Энлжель Ф. Г.

- Дуфф Д. К. (Duff J. C.) 187
 Дэви Дж. (Davy J.) 163
 Дэвис (Davis) см. Герти Ч. Г.
 Дэвиссон К. 3, 24
 Дюваль К. (Duval C.) 186, 324
 — и Дюваль Р. (Duval R.) 187
 Дюма Ж. (Dumas J.) и Пелиго Е. (Péligot E.) 235
 Дюрран Р. К. (Durrant R. C.) 154
 Дюфе Г. (Dufet H.) см. Жоли А.
 Дюфур А. (Duffour A.) 153
 Жерар Ш. (Gerhardt C.) 54, 188, 310
 Жоли А. (Joly A.) 54
 — и Дюфе Г. (Dufet H.) 188
 — и Везе М. (Vézes M.) 121
 Жуков А. (Shukow A.) 232, 235, 237
 — и Касаткин Ф. (Kassatkin F.) 232, 235, 237
 Задтлер С. П. (Sadtler S. P.) 170
 Закс А. (Sachs A.) 120
 Замбер Ф. И. (Sambert F. I.) 182
 Замтер В. (Samter V.) см. Розенгейм А.
 Занд Ж. (Sand J.) 329, 343
 — и Генслер О. (Genssler O.) 329
 Зейберт К. (Seubert K.) 106
 — и Коббе К. (Kobbe K.) 124, 151
 Зейтер Е. (Seitter E.) см. Мутман В.
 Зейферт 436
 Землер Ф. В. (Semmler F. W.) 161
 Зендтнер Р. (Sendtner R.) 89, 147
 Зоммерфельд А. (Sommerfeld A.) 4, 20, 22
 Зоммерлад Г. (Sommerlad H.) 134
 Иегер Ф. М. (Jaeger F. M.) 127, 354, 395
 Иегер (Jaeger) и Керс (Koets) 402
 Иенике Ж. (Jaenike J.) см. Розенгейм А.
 Интош Д. Мак (Intosh D. Mc) 232, 234, 235, 257
 — см. Арчибальд Э. Г.
 — см. Маас О.
 Иоаннис А. (Joannis A.) 56, 228
 Иванович И. (Iovanovits I.) см. Вернер А.
 Иовет (Jowett) 140
 Йоргенсен С. М. (Jørgensen S. M.) 41, 54, 58, 59, 102, 141, 163, 165, 181, 193, 209, 211, 213, 214, 216, 218, 219, 263, 264, 273, 295, 296, 310, 312, 316, 317, 321, 322, 323, 324, 325, 329, 333, 344, 357, 407, 420, 421, 424
 — и Серенсен (Sørensen) 359
 Иост (Iost) 112
 Истерфильд Т. Г. (Easterfield T. H.) см. Селль В. И.
 Кагур А. (Cahours A.) и Галь Г. (Gal H.) 167, 184
 Казарновский И. А. 114, 115, 379
 Кайзер Г. А. (Kayser G. A.) 125
 Калам П. (Calame P.) 287
 Калегари А. (Callegari A.) 2 83
 Каленберг Л. (Kahlenberg L.) и Брюер Р. К. (Brewer R. K.) 182, 184
 Калькман Д. (Kalkmann D.) см. Вернер А.
 Камби Л. (Cambi L.) 152
 Капустинский А. 426
 Карно Ад. (Carnot Ad.) и Гуталь (Goutal) 138
 Карпентер Д. К. (Carpenter D. Cl.) см. Кендаль Д.
 Каррер П. (Karrer P.) см. Вернер А.
 — см. Эрлих П.
 Карташев А. (Kartaschow A.) см. Арбузов А.
 Касаткин Ф. (Kassatkin F.) см. Жуков А.
 Кассельман В. (Casselmann W.) 99
 Кастл И. Г. (Kastle J. H.) и Битти В. А. (Beatty W. A.) 99
 Кауфлер Ф. (Kaufler F.) и Кунц Э. (Kunz E.) 253, 254
 Кауфман А. (Kaufmann A.) см. Коппель И.
 Квель (Quehl) см. Пфейффер П.
 Квинке Ф. (Quincke F.) см. Монд Л.
 Кекуле А. (Kekulé A.) 30, 237, 304
 Кёлер Э. П. (Köhler E. P.) 159
 Келлер Ф. (Keller F.) см. Фридрих К.
 Кендаль Д. (Kendall J.) и Будж И. Э. (Boodge J. E.) 234, 237
 Кениг И. (König J.) 257
 Кеппен О. (Körppen O.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Керман Ф. (Kehrmann F.) 100, 126
 — и Матиссон М. (Mattisson M.) 236
 — и Пикергиль Н. (Pickergill N.) 126
 Кернер 398
 Кеневиль (Quesneville) 214
 Кикоин И. 384
 Кильтинович С. 189
 Кирмрейтер Г. (Kirmreuther H.) 344
 — см. Гофман К. А.
 Клагес А. (Klages A.) 237
 Класон П. (Klason P.) 161, 214
 — и Ванселн И. (Wanseln J.) 161
 Клаус А. и Колишон Ф. (Collischonn F.) 299
 Клаус К. (Claus C.) 54, 149, 312, 315
 Клеве П. Т. (Cleve P. T.) 41, 59, 124, 154, 175, 176, 188, 189, 213, 222, 312, 315, 316, 323
 — и Герглунд (Hoeglund) 154
 Клевер А. (Clever A.) см. Мутман В.
 Клейн А. (Klein A.) см. Вернер А.
 Клемент 187
 Клер-Девиль Сент Г. (St. Claire-Deville H.) 119
 Клин И. (Klien J.) см. Вернер А.
 — Р. см. Вернер А.
 Кнзель Т. (Knösel Th.) 100
 Кнелъ В. (Knöll W.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Книппинг П. (Knipping P.) см. Лауэ М. Ф.
 Кноп В. (Knop W.) и Шнедерман Г. (Schnedermann G.) 54

- Коббе К. (Kobbe K.) см. Зейберт К.
 Ковап М. Д. (Cowan M. D.) см. Монд Л.
 Кокс Е. Г. (Cox E. G.) 218, 413
 — см. Дрю
 Колленберг О. О. (Collenberg O. O.) 56, 107
 Колли И. Н. (Collie J. N.) и Тикль Т. (Tickle T.) 230
 Коллишон Ф. (Collischon F.) см. Клаус А.
 Кольрауш Ф. (Kohlrausch F.) 45
 Кольшюттер В. (Kohlschütter V.) 121, 143, 148, 178, 222, 314
 — и Бриттлбанк (Brittlebank) 201
 Комай А. (Comaille A.) см. Миллон Е.
 Комей А. Г. (Comey A. H.) и Джексон К. (Jackson C.) 117
 Кон Ф. (Cohn F.) см. Розенгейм А.
 Коне Л. Г. (Cone L. H.) см. Гомберг М.
 Кондаков И. (Kondakow I.) 170
 Констам Е. И. (Constam E. J.) и Ганзен А. фон (Hansen A. v.) 143
 Копо (Cораух) 126
 Коппель И. (Koppel J.) и Беренд Э. К. (Behrendt E. C.) 143
 — и Гольдман Р. (Goldmann R.) 143, 148
 — Гольдман Р. (Goldmann R.) и Кауфман А. (Kaufmann A.) 147
 Корелли Р. (Corelli R.) см. Беллучи И.
 Корк И. М. (Cork I. M.) 191
 Корнблум И. (Kornblum J.) см. Эфраим Фр.
 Корчинский А. (Korczynski A.) 253
 Косс М. (Koss M.) см. Розенгейм А.
 Косса А. (Cossa A.) 54, 175, 222, 312, 313, 315
 Коссель В. (Kossel W.) 25, 52, 61, 63, 71, 75, 76, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 90, 170, 228, 241, 312, 365, 366, 367, 369, 372, 377, 378, 385, 437, 440, 445
 Косташеску Н. (Costachescu N.) см. Вернер А.
 Кох А. (Koch A.) см. Ведекинд Е.
 — П. (P.) см. Пфейффер П.
 Краус К. А. (Kraus C. A.) 255
 Краусс И. (Krauss J.) 112
 Краусс и Бродкорб (Krauss и Brodtkorb) 414
 Краут (Kraut) 87, 121, 163, 183
 Крафт П. (Krafft P.) см. Лей Г.
 Кремман Р. (Kremann R.) см. Кюстер Ф. В.
 Кремер Г. (Krämer H.) см. Гросман Г.
 Кронандер А. В. (Cronander A. W.) 99
 Крукс 3
 Крумгольц П. (Krumholz P.) 259
 Крз Дж. Мк. (Crae J. Mc.) 140
 Кузнецов А. (Kouznetzow A.) см. Муассан Г.
 Кулон 78
 Кульман Ф. (Kuhlmann F.) 159
 Кунц Э. (Kunz E.) см. Кауфлер Ф.
 — К. (K) 292
 Курилов Б. (Kuriloff B.) 228
 Курнаков Н. С. (Kurnakow N. S.) 183, 195, 201, 214, 383, 405, 406, 407, 412, 415, 424
 Кушман А. С. (Cushman A. S.) 100, 140
 — см. Рихард В.
 Кэнэ Р. (Kaehne R.) см. Михаэлис А.
 Кюсперт Ф. (Küspert F.) см. Гофман К. А.
 Кюстер В. (W.) 283, 291, 292
 — Ф. В. (Küster F. W.) и Кремман Р. (Kremann R.) 229
 Лакомб Г. (Lacombe H.) см. Урбен Г.
 Ланг И. (Lang J.) 121
 — В. (W.) 184
 Ланге Л. Т. (Lange L. Th.) 119
 Лангер К. (Langer C.) см. Монд Л.
 Лауэнштейн О. (Lauenstein O.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Лауэ М. фон (Laue M. v.) 16
 — и Линген И. Ст. ван дер (Lingen J. St. van der) 304
 Лауэ М., Фридрих В. (Friedrich W.) и Книппинг П. (Knipping P.) 304
 — и Танк Ф. (Tank F.) 304
 Лебединский В. (Lebedinski W.) 202
 — см. Чугаев Л.
 Лебель 59, 390, 435, 437
 — см. Вант Гофф
 Левен Р. А. 396
 Левенталь И. (Löwenthal J.) см. Гаусман С.
 Левенштам В. (Löwenstamm W.) см. Розенгейм А.
 Леви Б. (Lewy B.) 159
 Леви В. (Lewy W.) см. Розенгейм А.
 Лей Г. (Ley H.) и Вернер Ф. (Werner F.) 137, 291
 — и Винклер Г. (Winkler H.) 287, 338
 — Крафт П. (Krafft P.) 290
 — и Меннхен Ф. (Männchen F.) 287
 — и Мюллер Ф. (Müller F.) 291
 Левкович Г. (Lewkowitz H.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Левкович Л. (Lewkowitz L.) 71
 Лейдиз Э. (Leidie E.) 54, 121, 126
 Лемберт Е. (Lembert E.) 369, 371
 Лемберт М. Э. (Lembert M. E.) 183, 189, 369
 Ленсен Э. (Lenssen E.) см. Сушей А.
 Лефорт И. (Lefort J.) 108
 Лехер Г. (Lecher H.) см. Гофман К. А.
 Ли К. (Lea C.) 141
 Либиш Ю. (Liebig J.) 124, 327
 Линау В. (Linau W.) 219
 Линген И. Ст. ван дер (Lingen J. St. van der) см. Лауэ М. Ф.
 Линде Л. (Lindet L.) 99, 167

- Литтон А. (Litton A.) и Шнедерман Г. 124
 Лоазелер Г. (Loiseleur H.) 123
 Локк И. (Locke J.) 144
 — и Эдвардс Г. Г. (Edwards G. H.) 358
 Лондон 25
 Лоссен В. (Lossen W.) 72, 176, 227
 Лукашук 112
 Льюис 14, 385
 Людерт Г. (Lüdert H.) 327
 Маас О. (Maas O.) и Интош Д. Мак (Intosh D. Mc.) 234, 235, 237
 Магнус А. (Magnus A.) 81, 365, 366, 367, 369, 385
 — Г. (G.) 179, 312, 315, 359, 411, 420
 Майборн А. (Mailborn A.) см. Вернер А.
 Майер Э. (Mayer E.) см. Янш Г.
 — О. ф. см. Францен Г.
 Манн Г. (Mann G.) и Поп И. (Pope J.) 401, 414
 Маншо В. (Manchot W.) и Бранд В. (Brandt W.) 170
 — и Гааз И. (Haas J.) 170
 — и Галл Г. (Gall H.) 258
 — и Френд Н. И. (Friend N. J.) 169
 Маргерит-Делашарлони П. (Marguerite-Delacharlonny P.) 190
 Мариньяк К. М. (Marignac C. M.) 54, 57, 89, 193, 194, 218, 345
 Марк Г. (Mark H.) 436
 — и Вейссенберг 436
 Марковников В. (Markownikoff W.) 140
 Мартин В. (W.) см. Бильц В.
 — см. Гюттиг Г. Ф.
 Мартин Ф. (Martin F.) см. Вёлер Л.
 Маркетти Г. (Marchetti G.) 146, 151
 Маршалл Г. (Marshall H.) 124
 Матиньон К. (Matignon C.) 184
 Матиссен С. (Matissen S.) см. Вернер А.
 Матиссон М. (Matisson M.) см. Керман Ф.
 Матьюсон К. Г. (Mathewson C. H.) и Уэльс Г. Л. (Wells H. L.) 141
 Мауро Ф. (Mauro F.) 57, 146, 193, 194
 Мейер В. И. (V. J.) см. Розенгейм А.
 — К. Г. (K. H.) 233
 — Л. (L.) 17, 79
 — Р. И. (R. J.) и Вендель Ф. (Wendel F.) 120
 — Р. И. (R. J.) и Гольдшмид Е. (Goldschmidt E.) 27
 — Ф. (F.) 184
 Мейергоффер В. (Meyerhoffer W.) см. Вант-Гофф Я.
 Меликов П. (Melikoff P.) и Писаржевский Л. (Pissarjewsky L.) 143
 Мелле А. 436
 Менделеев Д. И. (Mendelejeff D. I.) 2, 17
 Менхен Ф. (Männchen F.) см. Лей Г.
 Меншуткин Б. (Menschutkin B.) 56, 170, 171, 195, 197, 198, 199
 Меригольд Б. С. (Merigold B. S.) см. Ричардс Т. В.
 Мерс К. (Moers K.) 90
 Мессингер К. (Messinger C.) 144
 Метцер Ф. И. (Metzger F. J.) см. Уэльс Г. Л.
 Мецлер А. (Metzler A.) см. Гофман К. А.
 Мецнер Р. (Metzner R.) 106
 Микстер В. Г. (Mixer W. G.) 163
 Милиус А. (Mylius A.) см. Вернер А.
 — Ф. (F.) и Функ (Funk) 113
 — и Врохем И. фон (Wrochem J.) 113
 Миллон Э. (Millon E.) и Комай А. (Comaille A.) 311
 Миолати А. (Miolati A.) 45, 49, 131
 — см. Вернер А.
 — и Джаалдини К. (Gialdini C.) 148
 — и Пендини У. (Pendini U.) 151
 Михаэлис А. (Michaelis A.) и Кэнэ Р. (Kaehne R.) 168
 Мичерлих (Mitcherlich) 389
 Мозелей (Moselev) 16
 Монд Л. (Mond L.), Гирц Г. (Hirtz H.) и Ковап М. Д. (Cowap M.D.) 256
 — Лангер К. (Langer C.) и Квинке Ф. (Quincke F.) 256
 Морган Г. (Morgan G.) и Бурстааль Ф. (Burstaal F.) 400
 Мортон Г. (Morton H.) и Болтон Г. К. (Bolton H. C.) 143
 Муассан Г. (Moissan H.) и Кузнецов А. (Kouznetzow A.) 138
 Муатессье И. (Moitessier J.) 152
 Мульдер Г. И. (Mulder G. J.) 235
 Мутман В. (Muthmann W.) и Клеввер А. (Clever A.) 134, 144
 — и Зейтер Е. (Seitter E.) 279
 Мюир П. (Muir P.) 140
 Мюллер Г. (Müller H.) см. Вернер А.
 — И. А. (J. A.) 168
 — М. М. см. Гутбир А.
 — Ф. (F.) см. Лей Г.
 Найт В. А. (Knight W. A.) и Рич Е. М. (Rich E. M.) 209
 Нейман Г. (Neumann G.) 100, 106
 Нестле см. Рейлен Г.
 Нигли П. (Niggli P.) 304
 Никлес И. (Nicklès J.) 159
 Нильсон Л. Ф. (Nilson L. F.) 151
 Норденшельд О. (Nordenskjöld O.) 54, 155
 Норрис И. Ф. (Norris J. F.) 299
 — и Сандерс В. (Sanders W.) 100
 — Томас Р. (Thomas R.) и Броун Б. М. (Brown B. M.) 299
 Одлинг В. (Odling W.) 30, 315
 Оже В. (Auger V.) 297

- Озан В. (Osann W.) см. Пфейффер П.
 Окналипи 4
 Ольсон О. (Olsson O.) 56, 107, 151
 Оствальд В. (Ostwald W.) 258
 — см. Рейлен Г.
 Остромысленский И. (Ostromyslenski I.)
 и Бергман А. (Bergmann A.) 165
- Павель О. (Pavel O.) 279
 Пальмаер В. (Palmaer W.) 88
 Панет Ф. (Paneth F.) 1, 5
 Панфилов И. (Panfiloff I.) 190
 Паравано Н. (Parravano N.) см. Бел-
 лучи И.
 Патеин Г. (Patein G.) 141, 161, 164
 Паули 25
 Паулинг Л. (Pauling L.) 369, 383, 385, 413,
 426, 437
 Пауль Ф. (Paul F.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Пеан де Сен-Жиль Л. (Péan de Sainte-Gil-
 les) 123.
 Пейроне М. (Peyrone M.) 124, 175, 312,
 315, 406, 407
 Пелиго Е. (Péligot E.) 147
 — см. Дюма
 Пеллини Г. (Pellini G.) 113
 Пендини У. (Pendini U.) см. Миолати А.
 Пенфильд С. Л. (Penfield S. L.) 140
 — см. Уилер Г. Л.
 Перкин А. Г. (Perkin A. G.) 236
 Петерс (Peters) 121, 163, 183, 218
 Петерсен Э. (Petersen E.) 57, 148, 192, 193
 Пешар Э. (Péchar E.) 147
 Пиерони А. (Pieroni A.) и Пинотти А.
 (Pinotti A.) 183
 Пикерсгилл Н. (Pickersgill N.) см. Кер-
 ман Ф.
 Пикеринг С. У. (Pickering S. U.) 230
 Пилоти О. (Piloty O.) 332
 Пиммер В. (Pimmer W.) см. Пфейффер П.
 Пинотти А. (Pinotti A.) см. Пиерони А.
 Пинкард Ф. В. (Pincard F. W.) см. Дрю.
 Писаржевский Л. (Pissarjewsky L.) см.
 Меликов П.
 Пичини А. (Piccini A.) 126, 218
 — и Брицци Н. (Brizzi N.) 126
 — и Гиоргис Г. (Giorgies G.) 192
 Планк М. (Planck M.) 20, 23, 24
 Плато (Plato) см. Рүфф О.
 Плейфер Л. (Playfair L.) 54
 Плотников В. А. (Plotnikow W. A.) 14,
 159, 232
 Поджиаля М. (Poggiale M.) 141
 Позняк Э. (Posnjak E.) см. Виков
 Полек Т. (Poleck Th.) и Тюммель К.
 (Thümmel K.) 254
 Пома Г. (Poma G.) 299
 Поп см. Мянн.
 Праде Р. (Prade R.) см. Пфейффер П.
 Прандтль В. (Prandtl W.) 130
- Прейс К. (Preis K.) см. Рейман Б.
 Пржибилла К. (Przibylla C.) 121
 Проут (Prout) 2, 14
 Птицын Б. В. 69
 — см. Гринберг А. А.
 Пуммерер Р. (Pummerer R.) см. Вильште-
 тер Р.
 Пюшо (Puchot) см. Пьер И.
 Пфейффер П. (Pfeiffer P.) 1, 52, 63, 75, 87,
 95, 117, 132, 135, 161, 163, 166, 171,
 174, 176, 178, 180, 181, 190, 199, 209,
 211, 212, 217, 233, 235, 237, 239, 241,
 245, 247, 251, 252, 260, 262, 273, 285,
 295, 296, 298, 303, 304, 309, 310, 311,
 312, 315, 318, 321, 329, 339, 343, 345,
 417, 437, 448
 — и Баски С. (Basci S.) 213
 — см. Вернер А.
 — и Гайман М. (Haimann M.) 331
 — и Гальперин О. (Halperin O.) 64,
 174
 — и Гефелин Г. (Haefelin G.) 166
 — и Квель (Quehl) 400
 — и Кох Р. (Koch R.) 295
 — и Озан В. (Osann W.) 184
 — и Пиммер В. (Pimmer V.) 178, 181
 — и Праде Р. (Prade R.) 211
 — и сотрудники 164
 — и Тапуах М. (Tapuach M.) 163, 214,
 217, 296
 — и Тришман А. (Trieschmann A.) 339
 — Флейтман Т. (Fleitmann T.) и Инау
 (Inoue) 212
 — и Штерн Р. (Stern R.) 211, 213, 290
 Пфренгле О. (Pfrengle O.) см. Рейлен Г.
 Пьер И. (Pierre J.) и Пюшо (Puchot) 106
- Рабе В. О. (Rabe W. O.) и Штейнмец Г.
 (Steinmetz H.) 154
 Райман Б. (Raymann B.) и Прейс К.
 (Preis K.) 140
 Рамберг Л. (Ramberg L.) 163, 175, 222,
 345
 Рамельсберг К. (Rammelsberg C.) 119, 124,
 125, 181, 194
 Рашиг Ф. (Raschig F.) 326
 Раевский К. Р. (Räwsky C. R.) 188
 Регельсбергер Ф. Ф. (Regelsberger Fr. F.)
 159
 Редельен Г. (Reddelien G.) 237
 Резерфорд Е. (Rutherford E.) 4, 20, 22, 23,
 25, 75
 — и Чэдвик И. (Chadwick J.) 4
 Резинг А. (Rösing A.) 136
 Рейзе Ж. (Reiset J.) 175, 222, 396, 406
 Рейлен Г. (Reihlen H.) 128
 — Груль А. (Gruhl A.), Гесслинг Г.
 фон (Gessling G. v.) и Пфренгле О.
 (Pfrengle O.) 258
 — и Гюн 413

- Рейлен Г. см. Вейнланд Р. Ф.
 — и Фридольсгейм А. фон (Friedolsheim A. v.) и Оствальд В. (Ostwald W.) 259
 — и Нестле 405
 Рейнеке А. (Reinecke A.) 54
 Рейнш С. (Reinsch S.) см. Гофман К. А.
 Рейс А. (Reis A.) 308
 — М. А. фон (M. A. von) 125
 Рейценштейн Фриц 363
 Рейшле Ф. (Reischle F.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Рекура А. (Recoura A.) 207, 319
 Ремзен И. (Remsen J.) 96, 97
 Рёмслер И. (Rösler J.) 54
 Ретгерс И. В. (Retgers J. W.) 113
 Ридберг (Rydberg) 17
 Римбах Э. (Rimbach E.) 120, 143
 Ринне Ф. (Rinne F.) 304
 Рич Е. М. (Rich E. M.) см. Найт В. А.
 Ричард В. (Richard W.) и Кушман А. С. (Cushman A. S.) 181
 Ричардс Т. В. (Richards Th. W.) и Меригольд Б. С. (Merigold B. S.) 183
 Ричардсон Г. М. (Richardson G. M.) 152
 — и Адамс М. (Adams M.) 218, 219
 Робертсон П. В. (Robertson P. W.) см. Ганч А.
 Робизон Р. (Robison R.) см. Ганч А.
 Розе Г. (Rose H.) 55, 99
 Розебом Г. В. Б. (Roozeboom H. W. B.) 227, 228
 Розенберг И. О. (Rosenberg J. O.) 279
 Розенблатт Ф. (Rosenblatt F.) см. Ганч А.
 — и Шледе (Schleede) 409, 413
 Розенгейм А. (Rosenheim A.) 56, 126, 130, 131, 154, 360
 — и Бирбрауер К. (Bierbrauer C.) 154
 — и Воге П. (Woge P.) 125
 — и Гарфункель А. (Garfunkel A.) 152, 285, 338
 — и Герб (Gerb) 413
 — и Ден Е. (Dehn E.) 107
 — и Замтер В. (Samter V.) и Давидсон И. (Davidson J.) 119
 — и Иенике И. (Jaenicke J.) 133, 345
 — и Кон Л. (Cohn L.) 126, 154
 — и Кон Р. (Cohn R.) 154
 — и Кон Ф. (Kohn F.) 274
 — и Косс М. (Koss M.) 148
 — и Левенштам В. (Löwenstamm W.) 62, 167, 275
 — и Леви В. (Levy W.) 160, 214, 344
 — и Мейер В. И. (Meyer V. J.) 326
 — и Франк П. (Frank P.) 143
 — и Шнабель Р. (Schnabel R.) 159
 — и Штейнгейзер С. (Steinhäuser S.) 123, 149
 — и Штельман В. (Stellmann W.) 166, 219
 Розенгейм А. и Шютте О. (Schütte O.) 219
 — и Якобсон Ф. (Jacobsen F.) 166
 Ром Г. (Rom H.) см. Баулиш О.
 Ролджерс Г. Ф. (Rogers H. F.) см. Аллен. Э. Т.
 Руделиус К. (Rudelius C.) см. Блом-странд С. В.
 Руднев В. (Rudnew W.) 227
 Русс Ф. (Russ F.) 143
 Руссен К. (Roussin C.) 279
 Руст Фр. (Rust Fr.) 159
 Руфф О. (Ruff O.) и Гехт Л. (Hecht L.) 256
 — и Плато (Plato) 99
 — и Тширх В. (Tschirch W.) 92
 — и Фишер Г. (Fischer G.) 99
 — и Эйнебек (Einbeck) 99
 Рюдорф Ф. (Rüdorff Fr.) 190
 Рюккер Ф. (Rücker Fr.) см. Вернер А.
 Сабанев Р. (Sabanejeff R.) 314
 Сабатье П. (Sabatier P.) 105, 106, 117
 — и Сендерен Ж. Б. (Senderens J. B.) 360
 Сабатини С. (Sabatini S.) см. Беллучи И.
 Салковский Г. (Salkowsky H.) см. Гитторф В.
 Сандерс В. (Sanders W.) см. Норрис И. Ф.
 Свенсен Н. (Svenssen N.) 126, 154
 Сегден (Sugden) 417
 Седербаум Г. Г. (Söderbaum H. G.) 123
 Селль В. И. (Sell W. I.) 199
 — и Истерфильд Т. Г. (Easterfield T. H.) 201
 Сенармон (Senarmont) 125
 Сендеренс И. Б. (Senderens J. B.) 117
 — см. Сабатье П.
 Сенешаль А. (Sénéchal A.) 301
 Сербин Е. (Serbin E.) см. Чураев Л.
 Серенсен (Sørensen) 126, 359
 — см. Йоргенсен С. М.
 Сестини Р. (Sestini R.) см. Шиф Г.
 Сиджвик Н. В. (Sidgwick N. V.) 385, 386
 Симсен И. А. (Siemssen J. A.) 155
 Симонис Г. (Simonis H.) и Элиас А. (Elias A.) 232
 Сканави-Григорьева М. С. 182
 Смирнов А. П. (Smirnoff A. P.) 360, 362
 — см. Вернер А.
 Смит Е. Ф. (Smith E. F.) см. Бальке С. В.
 Смит Ф. (Smith F.) см. Фреприкс Ф.
 Содди Ф. (Soddy F.) 5, 23
 Стоней 3
 Суме А. (Souhay A.) и Ленсен Э. (Lensen E.) 125
 Спаку Г. (Spacu G.) 182, 342
 Спиро Л. (Spiro L.) см. Чураев Л.
 Стерба И. (Sterba J.) 169
 Стокс Г. Н. (Stokes H. N.) 327, 328
 Столле Р. (Stollé R.) 166
 Струве Г. (Struve H.) 130

- Субботин В. (Subbotin W.) см. Чугаев Л.
 Сурбер Г. (Surber H.) см. Вернер А.
- Тамман Г. (Tammann G.) 327
 Танатар С. (Tanatar S.) 143
 Танк Ф. (Tank F.) см. Лауэ М. Ф.
 Танн К. фон (Thann C. v.) 316
 Тапуах М. (Tapuach M.) см. Пфейффер П.
 Тарибл М. (Tarible M.) 99
 Тауер О. Ф. (Tower O. F.) 287
 Теару П. (Tearu P.) см. Чугаев Л.
 Тикл Т. (Tickle Th.) см. Колли И. Н.
 Тиле И. (Thiele J.) 74
 Томас В. (Thomas V.) 105, 106, 141
 — В. (W.) 127, 354
 — Р. (R.) см. Норрис. И. Ф.
 Томсен И. (Thomsen J.) 105, 106, 311
 Топин И. (Topin J.) 237
 Топсоё Г. (Topsoë H.) 106
 — и Христиансен К. (Christiansen C.) 193
 Траубе В. (Traube W.) 326
 — и Лёве В. (Loewe B.) 182
 Тредвелл (Treadwell) 400
 Тришман А. (Trieschmann A.) см. Пфейффер П.
 Трост Л. (Troost L.) 228
 Турнер (Turner) и Бизет К. К. (Bisett C. C.) 194
 Тюммель К. (Thümmel K.) см. Полек Т.
- Уайт (White) 112
 Уилер Г. Л. (Wheeler H. L.) 147
 — и его ученики 227
 — и Пенфильд С. Л. (Penfield S. L.) 361
 — см. Уэльс Г. Л.
 Уленгут Р. (Uhlenhuth R.) 181
 Уолбридж В. К. (Wallbridge W. K.) и Уэльс Г. Л. (Wells H. L.) 100
 Уолтон 1
 Уордлау В. (Wardlau W.), см. Дрю
 — см. Энджель Ф. Г.
 Уотберн 14
 Урбэн Г. (Urbain G.) 34
 — и Дебьерн А. (Debierne A.) 34, 298
 — и Лакомб Г. (Lacombe H.) 119
 Уэльс Г. Л. (Wells H. L.) 102, 104, 140, 358
 — и Болтвуд Б. Б. (Boltwood B. B.) 147
 — и Виллис И. М. (Willis J. M.) 218
 — см. Матьюсон Т. Г.
 — и Метцгер Ф. И. (Metzger F. J.) 89, 151
 — и Уилер Г. Л. (Wheeler H. L.) 89, 102, 103
 — см. Уолбридж В. К.
- Фаворский Ал. Евг. (Faworski A.) 232
 Фаерман Г. П. см. Гринберг А. А.
 Фарадей 2, 3
 Фаянс К. (Fajans K.) 5, 23, 75, 377, 382, 423
- Федорова А. Н. см. Черняев И.
 Фейге К. (Feige C.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Фейгль Ф. (Feigl F.) 259
 Фелькель К. (Völkel C.) и Беренс (Behrens) 141
 Ферстер Ф. (Förster F.) 168
 Феткенгейер Б. (Fetkenheuer) см. Бильц В.
 Феттер Г. (Vetter H.) см. Гибер В.
 Филголь (Filhol) 103
 Филлипс Т. А. (Phillips) см. Аллан Ф. Б.
 Финк Е. (Fink E.) 167
 Фицджеральд Ф. (Fitzgerald F. F.) см. Франклин Е.
 Фишер В. (Fischer W.) см. Бильц В.
 — Г. (H.) 361
 — Г. (G.) см. Руфф О.
 — Е. (E.) 75, 303
 — Н. В. (N. W.) 54, 125
 — О. (O.) и Циглер Г. (Ziegler H.) 236
 — и Шуберт М. (Schubert M.) 292
 Флейтман Т. (Fleitmann T.) 212, 327
 Флейшер А. (Fleischer A.) и Кекуле А. (Kekulé A.) 237
 Фогель Ф. (Vogel F.) 125
 Фольквартц см. Бренстед
 Фонцес-Диакон Г. (Fonzes-Diacon H.) 140, 141
 Форкран (Forcrand de) 38, 172
 Форлендер Д. (Vorländer D.) 235
 Форнар К. (Fornara C.) см. Бруни Г.
 Фортман, Г. (Vortmann G.) 213, 261, 264
 — и Блазберг О. (Blasberg O.) 213
 Фоулер Р. Г. (Fowler R. H.) см. Астон Ф. В.
 Франк П. (Frank P.) см. Розенгейм А.
 Франкланд Е. (Frankland E.) 30, 163
 Франклин Е. (Franklin E.) и Фицджеральд Ф. Ф. (Fitzgerald F. F.) 137
 Фрапц Б. (Franz B.) 218
 Францен Г. (Franzen H.) и Майер О. фон (Mayer O. v.) 182
 Фрапс Г. С. (Fraps G. S.) 124
 Фрелих А. (Fröhlich A.) см. Вернер А.
 Фреми Е. (Frémy E.) 118, 123, 181, 264, 273
 Френд И. М. (Friend J. M.) см. Маншо В.
 Френкель Д. (Fraenkel D.) см. Чугаев Л.
 Фेरрикс Е. (Ferichs E.) и Смитс Ф. (Smiths F.) 119
 Фридрих К. (Friedheim C.) 87, 121, 163, 183, 218
 — и Келлер Ф. (Keller F.) 130
 Фридель Х. (Friedel Ch.) 29
 Фридольсгейм А. фон (Friedolsheim A. v.) см. Рейлен Г.
 Фридрих В. (Friedrich W.) см. Вейнланд Р. Ф.
 — см. Лауэ М.
 Фрис О. де (Vries O.) см. Вернер А.
 Фритше И. (Fritzsch J.) 189
 Функ (Funk) см. Милиус Ф.
 Фурнье Л. (Fournier L.) см. Бессон А.

- Харт Т. (Harth T.) 140
 Хартлей (Hartley) 179, 225
 Хаулей Л. Ф. (Hawley L. F.) 117
 Хед (Head) см. Дрю
 Хигби Г. Г. (Higbee H. H.) 219
 Хлопин В. Г. см. Чугаев Л.
 Хойнацкий К. (Chojnaki C.) 169
 Христенсен О. Т. (Christensen O. T.) 54, 193, 209, 310
 Христиансен К. (Christiansen C.) см. Топсое Г.
 Хэмфрей Е. (Humphrey E.) см. Вернер А.
 Цаннинович-Тессарин Г. (Zanninovitch-Tessarini H.) 253
 Цве-гер К. (Zwenger C.) 54
 Цезарис П. де (Cesaris P. de) см. Беллучи И.
 Цейзе В. К. (Zeise W. C.) 168, 169
 Центнершвер М. (Centnerszwer M.) см. Вальден П.
 Циглер Г. (Ziegler H.) см. Фишер О.
 Цшише Г. (Zschiesche H.) 120
 Челинцев В. (Tschelinzeff W.) 197
 Черняев И. (Tschernjaeff I.) 121, 189, 391, 392, 393, 395, 396, 397, 398, 399, 411, 412, 421, 424, 439
 Черняев И. и Федорова А. Н. 399
 — и Хорунженков С. И. 422
 — см. Чугаев Л.
 Чилезотти А. (Chilesotti A.) 56
 Чугаев Л. (Tschugaeff L.) 112, 118, 137, 162, 164, 179, 180, 182, 189, 202, 280, 283, 290, 291, 331, 407, 416, 438, 439
 — и Владимирова Н. (Wladimiroff N.) 49, 185
 — и Лебединский В. (Lebedinski W.) 177, 403, 407, 411.
 — и Сербин Е. (Serbin E.) 282
 — и Сканаби-Григорьева 407
 — и Соколов 401, 411
 — и Спиро Л. (Spiro L.) 288
 — и Субботин В. (Subbotin W.) 161, 175, 200
 — и Теару П. (Teearu P.) 179
 — и Френкель (Fraenkel D.) 167, 200
 — и Хлопин В. Г. (Chlopin W. G.) 108
 — и Черняев (Tschernajeff I.) 183
 Чширх В. (Tschirch W.) см. Руфф О.
 Чэдвик И. (Chadwick J.) см. Резерфорд Е.
 Шабриэ К. (Chabrie C.) 275
 Шавастелон (Chavastelon) 168
 Шадуэлл И. (Shadwell J.) 125
 Шаллер В. Т. (Schaller W. T.) 203
 Шапин В. Н. (Chapin W. H.) 275
 Шаронна Р. (Charonnat R.) см. Делепин
 Шварц Г. (Schwarz H.) 91, 311, 339
 Шварц Г. см. Вернер А.
 Шварценберг А. (Schwarzenberg A.) 322
 Швейгер И. (Schweiger J.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Шейер А. (Scheuer A.) 143
 Шеррер П. (Scherrer P.) см. Дебай П.
 — и Штоль П. (Stoll P.) 304, 307
 Шефер К. (Schäfer K.) 110
 Шеффер И. (Schäffer J.) 219
 Шимидзу Т. (Schimidzu T.) см. Диверс Е.
 Шиф Г. (Schiff H.) 135
 — и Сестини Р. (Sestini R.) 146
 Шлегельмих Ф. (Schlegelmilch F.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Шледе А. 436
 Шленк В. (Schlenk W.) 229, 299, 332
 — и Гольц И. (Holtz J.) 229
 Шлипер А. (Schlieper A.) 227
 Шмид Г. (Schmid H.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Шнабель Р. (Schnabel R.) см. Розенгейм А.
 Шнедерман Г. (Schnedermann G.) см. Литтон А.
 — см. Кноп В.
 Шнейдер Р. (Schneider R.) 134, 135
 Шольц Г. (Scholz H.) 127
 Шредингер 24, 25
 Шрейнемекарс (Schreinemakers) 113
 Штарк И. (Stark J.) 76
 Штейнгейзер Г. (Steinhäuser G.) см. Розенгейм А.
 Штейнцер Ф. (Steinitzer F.) см. Вернер А.
 Штейнмец Г. (Steinmetz H.) см. Рабе В. О.
 Штельман В. (Stellmann W.) см. Розенгейм А.
 Штерн Р. (Stern R.) см. Пфейффер П.
 Шток А. (Stock A.) 87, 88, 166
 Штолленверк В. (Stollenwerk W.) см. Бильб В.
 Штоль А. (Stoll A.) см. Вильштеттер Р.
 — П. см. Шеррер П.
 Шторх Л. (Storch L.) см. Бамбергер Е.
 Шторц Л. (Storz L.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Штреккер А. (Strecker A.) 167
 — В. (W) и Шурыгин М. (Schurygin M.) 167
 Штрейхер С. (Streicher S.) см. Велер Л.
 Шуберт М. (Schubert M.) см. Фишер Г.
 Шультен А. де (Schulten A. de) 322
 Шуман Т. (Schuman Th.) см. Вейнланд Р. Ф.
 Шумахер Ф. И. (Schumacher F. J.) см. Дильтей В.
 Шурыгин М. (Schurygin M.) см. Розенгейм А.
 Шюк Б. (Schück B.) см. Гросман Г.
 Шюллер Е. (Schüler E.) 181
 Шютте О. (Schütte O.) см. Розенгейм А.
 Шюенбергер П. (Schützenberger P.) 169, 214, 215.

- Эдвардс Г. Г. (Edwards G. H.) см. Локке И.
Эвр Е. Сент (Evre E. Sainte) 54
Эдер Я. (Eder J.) и Валента Е. (Valenta E.) 125, 126, 154
Эдуардов Ф. (Eduardoff F.) см. Дильтей В.
Эйлер Г. (Euler H.) 65
Эйнбек (Einbeck) см. Руфф О.
Эйкен (Euken) 26
Эйнштейн (Einstein) 13, 24
Элиас А. (Elias A.) см. Симонис Г.
Энгель Р. (Engel R.) 105, 106
Энгельс Е. (Engels E.) 132
Энджель Ф. Г. (Angell F. G.), Дрю (Drew) и Уордлау В. (Wardlow W.) 410
Эрдман О. Л. (Erdmann O. L.) 54, 181, 317
Эрлих П. (Ehrlich P.) и Каррер П. (Karrer P.) 254
Эфраим Фр. (Ephraim Fr.) 65, 67, 68, 69, 180, 219, 371
Эфраим Фр. и Корнблум И. (Kornblum J.) 69
Юнг С. В. (Joung S. W.) 106
Ягода Р. (Jahoda R.) 141
Якоб И. (Jacob J.) 360
Якобс В. (Jacobs W.) 160, 437
Якобсен Е. (Jacobsen E.) 299
— О (O.) 158
Якобсон Ф. (Jacobsolin F.) см. Розенгейм А.
Янтш Г. (Jantsch G.) 119, 191
— и Грюнкраут (Grünkraut A.) 287
— и Мейер Е. (Mayer E.) 298

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Большая часть молекулярных соединений обозначена в указателе чисто аддитивно без специальных указаний на их состав или строение. Только аммиакаты солей металлов и двойные соли, строение которых является бесспорно выясненным, названы в соответствии с формулами строения.

Валентность металлов обозначалась согласно номенклатуре Вернера (стр. 86 и далее).

При обозначении комплексных радикалов, интрарадикальные компоненты комплекса обычно располагались в следующей последовательности:

фторо → хлоро → бромо → иодо → циано → роданато → гидроксо → оксо → сульфо → сульфито → сульфато → селено → нитрило → нитрозо → нитро → нитрито → нитрато → ацетато → карбонато → оксалато → ацетилацетонато → карбонил → акво → гидроксилламин → аммин → этилендиамин → пропилендиамин → триметилендиамин

Примеры:

Кальций, иодид, аммиак
Сурьма, пентахлорид, ацетонитрил
Хлоро-бром-акво-аммин-этилендиамин
кобальтисоли
Иридные, триоксалато-
ниобанаты, пентабром-оксо-

Азидо-ди-диметилглиоксим-пиридин-
кобальт 164

Азиды, определение 136

Азогидроксиамиды, внутренние ком-
плексные соли 290, 291

Азот, закись, гексагидрат 172

— координационная емкость 57

— координационное число 55, 59, 60

— разложение элемента 5

Азотная кислота, аммиак (аномаль-
ная аммонийная соль) 228

— гидраты 229

— оксониевые соли 232—237

Азотноватистая кислота и нитрамид,
структурная изомерия 325

Азофенолы, валентная изомерия 358

Акво - аммин - диэтилендиамин - ко-
бальтисоли 337, 349

Акво-кислота, определение 245

Акво-основания, определение 242

Акво-пентамминкобальти - гексациано-
хромат, координационная изоме-
рия 310

Акво-пентамминкобальти-соли, 209, 249,
гидролиз 243

Акво-пентамминроди-соли 209

Акво - пенмаминхроми - гексациоко-
бальтиат 310

Акво-пентамминхроми-соли, 209, 210,
212, 250

Акридин - диметилглиоксимкобальти -
хлорид 166

Акридиневые соли, валентная изоме-
рия 358

Активность оптическая, см. зеркаль-
ная изомерия 346

— связь с конфигурацией и строе-
нием 354

Аланинкобальт 287

Ализарин, внутренняя комплексная
соль олова 286

Алкилгалогениды олова, пиридин 97

Алкилированные галогениды магния,
эфир 159

Алкиселенид-платосоединения, cis-
trans-изомерия 344

Алкилсульфид-платосоединения, cis-
trans-изомерия 344

Алкилхинолиния иодиды, хлороформ
299

Аллиловый спирт, платохлорид, хло-
рид калия 170

- Алмаз, кристаллическое строение 308
- Альдегиды
- иодид магния (продукты внедрения) 197
 - кислоты (оксониевые соли) 235
 - тетрагидрид олова (продукты присоединения) 160
- Алунит (квасцовый камень) 203
- Алюминаты, гексагидроксо- 117
- гексароданато- 108
 - гексафторо- 54
 - диоксалато- 154
 - дипирокатехин- 129
 - молибден содержащие 130
 - пентагидроксо- 117
 - пентафторо-акво- 152
 - тетрагидроксо- 117
 - тетрафторо- 99, 100
 - триоксалато- 126
 - трипирокатехин- 129
- Алюминий
- бренцкатехин 129
 - бромид, эфир 159
 - галогениды, гексагидраты 191
 - гидроксид 80, как ангидрокислота 246
 - — гидроксиды металлов (гидроксо-алюминаты) 117
 - — солеобразование 247, 248
 - двойные оксалаты 126, 154
 - двойные роданиды 108
 - карбид 138
 - координационное число 54, 56, 190
 - нитрид, действие воды 136
- Алюминий-6-молибденовая кислота, соли 130
- пирокатехин 129
 - соли, соединения с мочевиной 199
 - три-ацетилацетонато- 284
 - фторид 92
 - хлорид, ацетилен 170
 - — бимолекулярная формула 115, 116
 - — пентахлорид фосфора 99
 - — тетрахлорид серы 99
 - — тиозфир 161
 - — трифенилметилхлорид 100
- Амидореакция 393, 438
- Амидосоли, строение 137
- Аминобензолсульфоновая кислота, октамин-никелевая соль 180
- Аминокислоты, внутренние комплексные соли 280
- Аминокислоты, дипольные формулы, кристаллическая структура 308
- Аминосали, переход к гидроксоосолям 137
- Аминосальфоновокислый гидроксил-аммоний (координационная изомерия) 314
- Аминофосфорная кислота, кислая аммонийная соль (координационная изомерия) 314
- — кислая соль гидроксил-аммония (координационная изомерия) 314
- Аммиакаты щелочных и щелочноземельных металлов 255
- Аммониевые основания, четвертичные, теория 244
- Аммониевые соли, аномальные 227
- валентная формула, координационная формула 222—229
 - пространственная формула 59, 60, 80
 - теория 52, 53, 80
- Аммоний, гидроокись, образование и строение 227
- Аммоний, гипофосфат, координационная изомерия 314
- Аммоний, двойные оксалаты 126, 154
- Аммоний, двойные роданиды 108, структурная изомерия 326
- Аммоний, двойные сульфаты 122
- Аммоний, двойные сульфиты 122 и далее
- Аммоний, декахлоро-триоксалато-тетра-кадмоат 148
- дисульфито-кобальтоат 123
 - дисульфито-мангантоат 123
 - дисульфито-меркуроат 123
 - дисульфито-ферроат 123
 - дисульфито-платоат 124
 - иодид, иодид висмута 219
 - — триодид сурьмы 219
 - ион, теория Косселя 80
 - метафосфат, координационная изомерия 314
 - нитрат, -гекса-хлоро-родиаат аммония (соль Вильма) 298
 - оксиаминосульфоновокислый, координационная изомерия 314
 - персульфат, координационная изомерия 314
 - полииодид 102
 - сульфат церия 122
 - тетрасульфито-платоат 124
 - трисульфито-иридиат 124
 - фосфит, кислый, координационная изомерия 314
 - фторид, продукты внедрения 218
 - — трехокись хрома 146
 - хлорид, трехокись хрома 146
- Амфотерные соединения (теория) 80, 247
- Ангидриды кислот, продукты соединения 245
- Ангидрит, кристаллическое строение 306
- Ангидрокислоты, определение 246
- теория 245

- Ангидрооснования, теория 246
 Анизалацетон, иодоводород, иод (аномальные оксониевые соли) 233
 Анилин, цианид никкеля, аммиак 172
 — гидробромид, трибромид сурьмы (продукт внедрения) 219
 — — тетрабромид олова (продукт внедрения) 219
 — гидроиодид, трииодид сурьмы 219
 — гидрохлорид, тетрахлорид титана 218
 — — тетрахлорид олова 218
 Антимониды 136
 Апатитовые минералы 205
 Арсенааты, гексанидро- 121
 — дибромид-тетратиосульфато- 149
 — диiodo-тетратиосульфато- 149
 — динитро- 121
 — диоданато-тетратиосульфато- 149
 — дихлоро-тетратиосульфато- 149
 — дициано- 107
 — тиосульфато- 145
 — трихлоро- 89
 Аргон, смешанный элемент, строение атома 16, 77
 Арсениатапатиты 206
 Арсениаты (арсенаты), вольфрам-содержащие 131
 — молибденсодержащие 131
 — оксо-сульфо- 143
 — оксо-сульфо-селено- 144
 — сульфо- 134
 — сульфо-селено- 144
 Арсениды 136
 Арсениды, ацидо-триоксо-ди- 147
 — тетраiodo- 105
 — тетрасульфо-ди- 134
 Арсениды, трисульфо- 134
 Арсины, галогениды металлов 167
 Атакамит 203
 Атомная решетка, строение 308
 Атомное ядро, внутреннее строение 21
 Атомы, внутреннее строение 20
 Аурааты, дисульфито- 123
 — дициано- 107
 — сульфо- 134, 135
 Аурагалогениды, аммиак 189
 — тригалогениды фосфора 167
 Аурахлорид, триэтиларсин 167
 — триэтилфосфин 167
 Ауриаты, дибромид-дициано- 141
 — диiodo-дициано- 141
 — тетраацетато- 128
 — тетрабромид- 96, 232, 237
 — тетрагидроксо- 118, 151, 247
 — тетрасульфито- 123
 — тетрахлоро- 80, 96
 — тетрациано- 105
 — трибромид-хлоро- 140
 Ауриаты, трихлоро-бромид- 140
 — трихлоро-гидроксо- 151
 Ауриксиды, тетрабромид- 106
 — тетрагидроксо- 151
 — тетрахлоро- 106
 — — аномальная оксониевая соль 232
 — — карбамид 237
 Аурихлорид, моногидрат 151, 229
 — нитрилы 164
 — пентахлорид сурьмы 99
 — пентахлорид фосфора 99
 — тетрахлорид серы 99
 — тетрахлорид селена 99
 — хлорид калия 80, 81
 Ацетамид, галогениды магния (продукты внедрения) 198, 199
 — кислоты (оксониевые соли) 237
 Ацетанилид, галогениды магния (продукты внедрения) 198, 199
 — фтороводород (оксониевые соли) 237
 Ацетато - акво - гексаммин - ацетато-ол-дикоальты соли 269
 Ацетато - диоксалато - акво-хромияты, cis-trans-изомерия 340
 Ацетато-соединения железа 278
 — соединения хрома 276, 277, 278, 340
 Ацетилацетон, координационная емкость 285
 Ацетилацетонато-борониевые соли 285, 332
 — диэтилендиаминкобальтисоли 285, зеркальная изомерия 347, 348
 — силикониевые соли 285
 — титанониевые соли 285
 Ацетилацетонаты, замыкание цикла 332
 — соединения с азотсодержащими компонентами 298
 — соединения с хлороформом 298
 — трехвалентных металлов (внутренние комплексные соли) 284
 Ацетилен, гексагидрат 172
 — купрахлорид 170
 — трихлорид мышьяка 170
 Ацетон, галогениды щелочноземельных металлов 160, 197
 — кислоты (оксониевые соли) 237
 — пентахлорид сурьмы 160
 Ацетонитрил, аурихлорид 164
 — фторид бора 164
 Ацетонитрил, тетрахлорид олова 164
 — пентахлорид сурьмы 164
 — титанехлорид 164
 — ферросоли 225
 Ацетофенон, фосфорная кислота (оксониевые соли) 237

- Ацидоаквооктамин - μ - амино - дико-
бальтисоли 264
- Ацидопентаквоалюминиевые соли 207
- Ацидопентаквохромисоли 207
- Ацидопентаминиридисоли 186
- Ацидопентаминикобальтисоли 186
- Ацидопентаминплатесоли 185
- Ацидопентаминродисоли 186
- Ацидопентаминсоли, характеристика 185
- Ацидопентаминхромисоли 186, 221, 317, 324, 325
- Ацидотриаквохромисоли 209
- Барий, галогениды, основные 157
- — октоаммиакаты 56, 180
- — точки плавления 93
- гексаммиакат 255
- координационное число 56, 180, 255, 256
- сплав со ртутью 255
- гидроокись, гидроокиси металлов 117
- двойные нитриты 121
- двойные сульфиты 123, 124
- двойные формиаты 128
- иодид 180
- — двуокись серы (температура диссоциации) 69
- карбид 138
- нитрат, нитрат калия 120
- окись, семиокись ванадия 143
- Барий, перекись, перекись титана 143
- — четырехокись урана 143
- периодат 113
- фторид 92
- Белая никкелевая руда 136
- Бензал-ацетофенон, хлорная кислота (оксониевые соли) 236
- Бензальдегид, иодид магния 197
- кислоты (оксониевые соли) 235
- пентахлорид сурьмы 160
- тетрахлорид олова 160
- трихлорид сурьмы 160
- хлорная ртуть 160
- Бензлаурин, серная кислота 233
- тетрахлорид олова 233
- Бензил, азотная кислота (оксониевая соль) 237
- Бензиламингексасульфид 134
- Бензил-тетраметиламмоний 229
- Бензоаты двувалентных металлов, октоаммиакаты 180
- Бензоато-феррисоли 278
- Бензоил-пиридин-оксим, внутренние комплексные соли 290
- Бензойная кислота, серная кислота 237
- Бензол, тригалогениды сурьмы 171
- Бензол, цианид никкеля 172
- Бензонитрил, галогениды металлов 164
- Бериллий, двойные оксалаты 125
- иодид, трехокись мышьяка 190
- карбид 138
- фторид 92
- хлорид, трихлорид иода 102
- Бетаины, структура кристаллов 308
- Беудантит 204
- Бигуанид, внутренние комплексные соли 290
- Бинарные соединения, определение 84
- Биурет, производные 137, 291
- Биформамид, внутренние комплексные соли 290
- Бор, бромид, пентабромид фосфора 99
- изотопия 7
- координационное число 55, 121, 285
- трехокись, фторид калия 146
- триметил-аммин 163
- трифторо-аммин 163
- трифторо-ацетонитрил 164
- триэтил-аммин 163
- фторид 92
- — аммиак 163
- — ацетонитрил 164
- — фтористый водород 55
- — эфир 159
- Бора (Bohr) теория атомного строения 3, 4
- Бораты, вольфрамсодержащие 131, 345
- дифторо-триоксо-ди- 146
- тетрабромо- 99
- Борная кислота, тетрафторо- 55
- Борнеол, аномальные оксониевые соли 232, 234
- Борно-вольфрамовая кислота, строение, cis-trans-изомерия 345
- — соли 131
- Борония соли, ди-ацетилацетонато-строение 285
- Бром, бромдиметиланилин 257
- гексагидрат 172
- диксантилен 257
- диметилпирон 257
- диэтоксидинафтоэтилбен 257
- диэтокси - динафтоэтилбенбромид 257
- изотопия 9
- пентабромид фосфора 99
- сложный эфир уксусной кислоты 257
- смешанный элемент 9
- спирт 257
- триметиламин, строение 257
- эфир 257

- Бромаль, кислоты (оксониевые соли) 235
- Бромиды, кислые, теория 253
- Бромистый водород, аммиак (аномальные аммонийные соли) 227
- ацетамид 237
- ацетон 237
- бензальдегид 235
- борнеол (аномальная оксониевая соль) 232, 234
- бромиды металлов 106
- гидраты (оксониевые соли) 230
- дибромо - диэтилендиамин - кобальти-бромид 295
- диэзопропилкарбинол (аномальная оксониевая соль) 232
- диметилпирон 232
- дульцит 234
- кверцетин 236
- мирицетин 236
- пиридин (аномальная аммонийная соль) 227
- сантонин 232
- спирты 234
- хлораль 235
- этилацетат 237
- этил-третичн. бутил-карбинол (аномальная оксониевая соль) 232
- Бромо - акво - диэтилендиамин - хромисоли 213, 296, 321
- Бромо - акво - октамин - μ -амино-ди-кобальтисоли 264
- Бромо - акво - тетрамин - кобальтисоли 213
- Бромо - акво - тетрамин - хромисоли 213
- Бромо - аммин - диэтилендиамин-кобальтисоли 333, вращение 356, определение конфигурации 337, зеркальная изомерия 348, 349
- Бромо - гидроксилламин - диэтилендиамин - кобальтисоли, зеркальная изомерия 186, 348, 349
- Бромо - гидроксо - тетрамин - платесоли 188
- Бромо - ди - диметилглиоксим-аммин-кобальт 162, 164
- Бромо - диiodo - меркуроаты 141
- Бромо - диiodo - плумбоаты 141
- Бромо - диороданато - кадмоаты 141
- Бромо - дициано - меркуроаты 141
- Бромо - изороданато - диэтилендиамин - кобальтисоли, cis-trans-изомерия 333, определение строения 336
- Бромо-иодосоли 141
- Бромо - карбонато - тетрамин - платесоли 59, 188
- Бромо-кислоты 106
- Бромония соли 253
- Бромо - нитрато - тетрамин - платесоли 188
- Бромо - нитро - диэтилендиамин - кобальтисоли, зеркальная изомерия 348, 349
- Бромо-оксо-арсениаты 147
- Бромо-оксосоли 147
- Бромо-пентамин-иридисоли 186
- Бромо - пентамин - кобальти - оксалат, ионизационная метамерия 323
- Бромо-пентамин-кобальтисоли 186
- Бромо - пентамин - кобальти - сульфат 322
- Бромо-пентамин-хромисоли 186
- Бромо - сульфато - тетрамин - платесоли 59, строение 187
- Бромо-тетраiodo-диплумбоаты 141
- Бромо-триоксо-диарсениты 147
- Бромо-трифторид 88
- Бромо - фосфато - тетрамин - платесоли 188
- Бромуксусная кислота, комплексные хромовые соли 291
- — соли железа 291
- Брохантит 203
- Бутиламин, кислоты (аномальные аммониевые соли) 227
- Бьеррума соль (хлоро-пентакво-хром-хлоридгидрат) 207, 208
- Вагнерит 149
- Валентная изомерия 153, 264, 267, 357
- Валентная работа 27, см. также Сродство
- Валентная сила, как направленная отдельная сила 71
- — главная-, определение 46
- — определение 27, 30, 31
- — побочная, определение 46, 48
- — теория Коссея 75, 76, 81
- — учение о валентной силе 62
- Валентное учение 31 и далее
- — доводы против валентного учения 39
- — отношение к теории Коссея 81
- Валентное число, максимальное 35
- — определение 27, 37
- — побочное 60
- — см. также Валентность
- — учение о переменном валентном числе 32
- — учение о постоянном валентном числе 32
- Валентность, зависимость от различных факторов 34, 35, 36
- Валентность, развитие понятия 30, см. также Валентное число
- Валентные изобары, определение 70
- Вальденовское обращение 74, 75, 303, 304

- Ванаданаты, диоксо-пентасульфо-ди-144
 — пентафторо-оксо- 57, 146
 — тетрафторо-диоксо- 57, 146
 — тетрациано-гептаоксо-ди- 148
 — трисульфо-оксо- 144
 — трифторо-дигидроксо-оксо- 193
 — трифторо-диоксо- 192
 — трихлоро-диоксо- 147
 Ванадатапатиты 206
 Ванадаты, гексахлоро-оксо- 147
 — диоксо-триоксалато-ди- 143
 — диоксо-трисульфато-ди- 143
 — оксо-дисульфато- 143
 — тетрароданато-оксо- 148
 — тетрафторо-дигидроксо- 151, 193
 — тетрафторо-оксо- 192
 — тетрахлоро-оксо- 147
 — трифторо-дигидроксо-оксо- 193
 Ванадиды, гексароданато- 108
 — гексафторо- 57
 — пентафторо- 192
 — пентафторо-акво- 193
 — тетрафторо-диакво- 193, 220
 — триоксалато- 126
 Ванадий, двойные оксалаты 126
 — двойные роданиды 108
 Ванадий, изо- и гетерополикислоты 132, 133
 Ванадий, оксихлорид, эфир 159
 — пентафторид (ванаданфторид) 92
 — перекись, окись бария 143
 — пятиокись, гетерополикислоты 132
 — соли, карбамид 199
 — трифторо-триакво- 221
 — хлориды, свойства 94
 Вейсенберга рациональная стереохимия 435
 Виолео-соли, cis-trans-изомерия 265, 333
 Виолуровая кислота, соли, валентная изомерия 358
 Висмут, аммоний-ди-пентасульфит-ди-тиосульфат 135
 Висмут, хлорид, бромид аммония 140
 — галогениды, галогениды металлов 105
 — двойные нитраты 120
 — двойные нитриты 121
 — двойные оксалаты 126, 154
 — двойные роданиды 108
 — двойные тиосульфаты 145
 — иодид, иодоводород 106
 — продукты внедрения солей 219
 — тетраэтил-стибоний-иодид 141
 — тетраэтилфосфонийиодид 141
 — фторид 92
 — хлорид, хлороводород 105
 Висмутиты 135
 Висмутиты, гексабromo-трииодо-ди-141
 — гексанитрато- 190
 — гексанитро- 121
 — гексахлоро-трииодо-ди- 141
 — диоксалато- 154
 — дихлоро-трибromo- 140
 Висмутиты, додекароданато- 108
 — пентахлоро- 190
 — тетрабromo- 105
 — тетраиодо- 105
 — тетрахлоро- 105
 — триоксалато- 126
 Вода, треугольная структура молекул 429, 430
 Вода тяжелая 15
 Водород тяжелый (дейтерий) 15
 Водородные соединения 89
 — — теория Косселя 78
 Водородный атом, внутреннее строение 21, 22
 — — ядро 22
 — — основное начало элементов 2
 Вольфрам, гексафторид (вольфрамон-фторид) 92
 — гексахлорид (вольфрамонхлорид) 92
 — двойные цианиды 56, 107
 — изополикислоты 129
 — карбид 138
 — координационное число 56
 — перекись, перекиси 143
 — трёхокись, аммиак 166
 — — гетерополикислоты 131, 132
 Вольфраманы, октоциано- 56, 107
 Вольфраматы (вольфрамонаты) 132, 133
 — тетрасульфо- 134
 — тетрафторо-диоксо- 57, 146, 194
 — трифторо-триоксо- 57
 Вольфрамеаты, октоциано- 56, 107
 — пентахлоро-гидроксо- 151
 Вольфрамовые бронзы 133
 Гадолиний, двойные нитраты 120, 190
 Галогениды, гетерогенные 140
 — двойные 94
 — кислые, определение 95
 — многоядерные 274
 — основные, определение 95
 — поли- 101
 — полимерные 100, 274
 — предельный тип 91
 — простые, характеристика и свойства 93, 94
 Галогеноводороды, продукты при-соединения 147, 238
 Галогеноводороды, гидраты 236, 245
 — как ангидрокислоты 245
 — молекулярный вес 253
 — теория 78

- Галогено-гидроксо-кислоты 150
 Галогенокислоты, определение 95
 — строение 106
 Галогено-оксо-соли 146
 — сводка 105, 106
 Галогеносоли, определение 95, см. также Галогениды
 Галохромиа 160, 235, 286
 Гамлинит 204
 Ганча и Розенблатта воззрения на природу тетрааминов двухвалентной платины 410, критика 411
 Гваякол, производные железа 128
 Гексакво-соли алюминия 191, 209
 — ванадия 208
 — кадмия 193
 — кальция 191
 — кобальта 54, 191, 192, 193
 — магния 191, 193
 — марганца 193
 — никкеля 191, 193
 — стронция 191
 Гексакво-феррисоли 191, 209
 — хроми-ацетат 277
 — хроми-бромид 208, гидратная изомерия 320
 — хроми-гексафторо-хромат, координационная полимерия 319
 — хроми-ион 444
 — хромисоли 208, 297
 — хроми-сульфат, гидраты 301
 — хроми-сульфат, дихлоро-тетракво-хроми-сульфат (двойная соль) 208
 — хроми-фторид, гидрат 300
 — хроми-хлорид 81, 208, 212, 220, гидролиз 232, гидратная изомерия 319
 — цинка 191
 Гекса-амидо-станнеаты 136
 — аргенто-нитрат-арсония 254, 305
 — аргенто-нитрат-фосфония 254, 305
 Гекса-ацетамид, соли металлов 198
 — ацетато-диакво-трихромисоли 277
 — ацетонитрил-ферросоли 179, 225
 — бромо-иридикислота 106
 — бромо-платеаты 54, 190
 — бромо-платекислота 106
 — бромо-стибанаты 190
 — бромо-таллиаты 100
 — бромо-триодо-ди-висмутаты 141
 — гидрат хлористого стронция 404
 Гексагидраты солей металлов, теория 191 и далее
 — углеводородов 172
 Гексагидроксилламин-кобальтисоли 181
 Гексагидроксилламин-никелевые соли 181
 Гексагидроксо-алюминаты 117
 Гексагидроксо-кобальтоаты 54
 Гексагидроксо-оловянная кислота 116
 Гексагидроксо-платиновая кислота 116
 Гексагидроксо-свинцовая кислота 116
 Гекса-карбамид, соли металлов 199
 — карбонил молибдена 256
 Гексаммин- μ -амино- μ -ацетато-ол-ди-кобальтисоли 270
 — μ -амино- μ -ди-кобальтисоли 264
 — μ -амино- μ -диол-ди-кобальтисоли 270
 — μ -амино- μ -пероксо-ол-кобальти-кобальтесоли 270
 — μ -ацетато-диол-ди-кобальтисоли 272
 — бария 255
 — бария соли 256
 — гексол-три-кобальтисоли 272
 — μ -динитро-ол-ди-кобальтисоли 272
 — иридия соли 61, 181
 Гексаммин-кадмия соли 66, 182
 — кальция 255
 — кальция, соли 69, 256
 — кобальти-гексанитро-кобальтиат, координационная изомерия 312, 317
 — кобальти-гексациано-хромат, координационная изомерия 310
 — кобальти-нитрит 220, строение 172, 173
 — кобальтисоли 54, 61, 181, 317
 — кобальти-тетранитро-диаммин-кобальтиат, координационная изомерия 312, 317
 — кобальти-триоксалато-хромат, координационная изомерия 311
 — кобальти-хлорид-электропроводность 50, 221
 — кобальти-фторид, кислый 253
 — кобальтосоли 54, 61, 181, 317
 Гексаммин-кобальтосульфат, иодид калия 299
 — кобальто-хлорат. иодид калия 299
 — купро-ацетилацетонат 281, 282
 — купро-иодид 66
 — купро-соли 181
 — купро-сульфат, иодид калия 299
 Гексаммин, магния соли 66, 182
 — мангано-иодид 66
 — никкелевые соли 61, 66, 67, 181
 — никкель-сульфат, галогениды калия 299
 — никкель-хлорат, галогениды калия 299
 — никкель-хлорид 404, структура кристаллов 307
 — μ -нитро-диол-ди-кобальтисоли 271
 — плато-соли 47, 61, 181
 Гексаммин-платехлорид 221, 386, 438, электропроводность 50, 221
 — родисоли 61, 181

- Гексаммин-соли хрома 181, 212, 220
 — -стронций 255
 — -триол-ди-кобальтисоли 271, структурная изомерия 328, 329
 — -ферроиодид 66
 — -хроми - гексароданато - хромиат (координационная полимерия) 318
 — -хроми - гексациано - кобальтиат, координационная изомерия 309, 310
 — -хроми - тетрароданато - ди - аммин-хромиат, координационная полимерия 318
 — -хроми - триоксалато - кобальтиат, координационная изомерия 311
 — -хроми-триоксалато-хромиат, координационная изомерия 311
 — -цинкиодид 66
 Гекса-метафосфаты, структурная полимерия 327
 Гекса-нитрато-рубидиевая кислота 120
 Гексанитро-аргентааты 121
 — -висмутаты 121
 — -иридиаты 121
 — -кобальтиаты 54, 121, 220, координационная изомерия 312, 317, электропроводность 221
 — -купроаты (n) 121
 — -никкелоаты 121
 — -родиаты 54, 121
 — -рутениаты 121
 — -ферроаты 121
 Гекса-пиридинаты солей металлов 181, 182
 Гекса-роданато-алюминаты 108
 — -роданато-ванадиаты 108
 — -роданато-кадмоаты 108
 Гекса-роданато-кобальтоаты 108
 — -роданато-манганоаты 108
 — -роданато-никкелоаты 108
 — -роданато-платеаты 54, 108
 — -роданато-ферриаты 108
 — -роданато-ферроаты 108
 — -роданато-хромиаты 54, 220, 318
 Гекса-селено-станнеаты 134
 — -сульфиды 135
 Гексасульфо-германиевая кислота, серебряная соль 57, 134
 — — -платеаты 134
 — — -станнеаты 134
 Гекса-уретан-соли металлов 199
 Гекса - фенилгидразин - никкель-иодид 182
 Гекса - формиато - кислоты двух- и трехвалентных металлов 128
 Гекса-фосфонитрилхлорид 327
 Гексафториды 93
 Гекса-фторо-алюминаты 54
 — -фторо-ванадиаты 57
 — -фторо-манганеаты 89
 — -фторо-силикаты 54, 193, 194
 — -фторо-станнеаты 193, 194
 — -фторо-титанеаты 193, 194
 — -фторо-ферриаты 54
 — -фторо-хромиаты 319
 — -фторо-цирконеаты 193
 Гекса-хлоро-иридиаты 54
 — — — -молибдеаты 99
 — — — -оксало-ди-меркуроаты 148
 — — — -оксо-ванадеаты 147
 — — — -платеат аммония 404
 Гекса-хлоро-платеат калия 404
 — — — -платеаты 54, 99, 116, 185, 189, 221, координационная изомерия 313, 316, кристаллическая структура 308
 Гекса-хлоро-платекислота 105, 230
 — — — -пирон 232
 — — — -родиаты 298
 — — — -станнеат аммония 404
 — — — -станнеат калия 404
 — — — -станнеаты 99
 — — — -стибанаты 99, 217
 — — — -таллиаты 100
 — — — -титанеаты 99
 — — — -триодо-ди-висмутаты 141
 — — — -урананаты 99
 — — — -хромиаты 220
 Гекса-циано-иридиаты 107
 — — — -кобальтиаты 54, 107, координационная изомерия 310
 — — — -кобальтоаты 107
 — — — -манганиаты 107
 — — — -манганоаты 105
 — — — -никкелоаты 107
 — — — -осмоаты 107
 — — — -родиаты 107
 — — — -рутениаты 107
 — — — -ферриат калия, магнитные свойства 385
 — — — -ферриаты 54, 89, 107, 298
 — — — -ферроат калия, магнитные свойства 385
 — — — -ферроаты 54, 107, 298
 — — — -ферроокислоты 230
 — — — -хромиаты 54, 107, координационная изомерия 309, 310
 — — — -хромоаты 107
 Гекса - этилен - диамин - гексол - тетра-кобальтисоли 273, 334
 Гексоловые соли 202, 265
 Гелий, как составная часть элементов 20
 Гелий, строение атома 4
 — ядро 4
 Гематин 292
 Гемоглобин 282

- Гемохромоген, формула 291, 292
 Геометрическая изомерия 329
 Геометрическое расположение и характер связи 418
 Гептагидраты 192, 193
 Гептаиодиды 102
 Гептаметафосфимовая кислота, структурная полимерия 328
 Гептасульфо - селено - ди - арсениаты (арсенанаты) 144
 Гептафторо - тетраоксо - ди - уранонаты 146
 Гептафосфонитрилхлорид 327
 Гептахлоро - гексаоксо - тримolibдонаты 147
 Герионил-хлорид кальция 158
 Гергардит 203
 Германеаты, гексасульфо- 57, 134
 Германий фторид 92
 Гетерополиокислоты, строение 130, 131, cis-trans-изомерия 345
 Гетерополярная связь 373, 374
 — — переход в гомеополарную 382
 Гетерополярные соединения, теория 76
 Гидразингипофосфит, координационная изомерия 314
 Гидразинарбоновая кислота, никкелевая соль 283
 Гидразин, координационная емкость 182
 Гидразинсульфат, координационная изомерия 314
 Гидразинфосфат, координационная изомерия 314
 Гидразинфосфит, координационная изомерия 314
 Гидратная изомерия 319
 Гидратная полимерия 320, 321
 Гидраты кислот 229
 Гидраты, общая характеристика, формулы 28, 29, 37, 40
 — комплексообразование
 — продукты внедрения полные 189, 191, 194, 208, неполные 206
 — солей металлов, неполные продукты внедрения 207—209
 — — полные продукты внедрения 189—195
 — строение, теория Косселя 81, 82
 — эзогидраты 297, 298, 321
 Гидролиз, теория 250, 251
 — уравнение 252
 Гидроксиламин (аномальные аммониевые соли) 227
 — аминосульфаноат 314
 — продукты присоединения 175, 177, 180, 181, 183
 Гидроксиламингипофосфит 314
 Гидроксиламиндисульфонаты, структурная изомерия 326
 Гидроксо - акво - гексаммин - μ - пероксо - ол - кобальти - кобальте - соли 269
 — - акво - диэтилендиамин - хромисоли 262, 266
 — - акво - тетрааммин - кобальтисоли 244, 250, 275 (п), гидратная полимерия 321
 — - акво - тетрааммин - хромисоли 63
 — - аммин - акво - диэтилендиамин - кобальтисоли 266
 — - ауриты 118
 — - гексацидо - акво - трихромисоли 276
 — - диоксалато - акво - иридиаты 153, 154
 — - диоксалато - акво - кобальтиаты 154
 — - диоксалато - акво - хромиаты 153
 — - дисульфато - пиридин - иридиаты 155
 — - диэтилендиамин - кобальтисоли 333
 Гидроксо - нитрозо - тетрааммин - рутенисоли 183
 — - нитро - тетрааммин - кобальтисоли 244, аномальные оксониевые соли 233
 — - оксалато - акво - этилендиамин - хром 163
 — - пентаммин - кобальтисоли 186, 242, 243, 244
 — - пентаммин - хромисоли 186, 250
 — - пентахлоро - рутенеаты 403
 — - реакция 437
 — - соли, теория 166
 — - сульфато - тетрааммин - платесоли 59, 188
 — - сульфато - тетрааммин - плате - хлорид, ионизационная метамерия 323
 — - триакво - диаммин - хромисоли 249
 — - триакво - дипиридин - хромисоли 240, 250
 Гидролиза теория 250, 251
 — уравнение 252
 Главная валентность 46, 48, 62, 65
 Гликоль, координационная емкость 196
 — соли металлов 196, 197, 300
 Гликоколь (глицин), внутренние комплексные соли 280, 282, 287, 401, 407, 408, 409
 Гликолевая кислота, соли с редкоземельными элементами 287
 Глиоксимы, внутренние комплексные соли 280, 288, 289, 290
 Глицерин, координационная емкость 297
 — соли металлов 197
 Гомеополарная связь 373, 374, 418
 Гомеополарные соединения, теория 76
 Горценксит 204
 Графит, кристаллическое строение 308
 — решетка 426
 Гриньяра соединения, эфир 159

- Гуанилформамидид, внутренние комплексные соли 290
- Двойная связь 72, 73
 — — сопряженная 74
- Двойные ацетаты 127
 — галогениды 39
 — — строение 94, 95—105
 — карбиды 138
 — карбонаты теория 119
 — нитраты 119, 190
 — нитриды 136
 — нитриты 121
 — окислы 110
 — оксалаты 124 и след., 154, 311
 — роданиды 108, 326
 — селениды 133
 — сульфаты 122
 — сульфиды 133
 — сульфиты 123
 — формиаты 128
 — фториды 218
 — — гексагидраты 193
 — — гептагидраты 192
 — — тетрагидраты 194
 — хлориды 99—104, координационная изомерия 311, теория Косселя 81, 82
 — цианиды 56, 107, 137, 138, координационная изомерия 310
 — — одновалентного золота 107
- Двуокись углерода, гексагидрат 172
 — — как ангидрокислота 246
- Двухвалентная платина, поляризуемость иона 418
- Двухвалентный палладий, поляризуемость иона 418
- Дейтоны (или диплоны) 4
- Декаммин- μ -амино-дикоальтинитрат, получение 263, определение строения 261
 — гидроксоний-дихромисоли (нормальные эритросоли) 263
 — оксо-дихромисоли (основные эритросоли) 263
 — ол-дихромисоли, родосоли 263
 — пероксо-кобальти-кобальтесоли (ангидро-оксикобальтиаки) 264
- Декахлоро-триоксалато-тетра-кадмоат 148
- Диазония полигалогениды 102
- Диакво-гексаммин- μ -амино- μ -ацетато-дикоальтисоли 268
 — — μ -амино-ол-дикоальтисоли 268
- Диакво-ди-диэтилендиамин-медные соли 400
- Диакво-дипиридин-диаммин-кобальти-хлорид 249, 251
 — — диэтилендиамин-кобальтисоли 211, определение строения 332, 333, 334
 — — диэтилендиамин-кобальти-хлорид (cis- и trans-форма) 249, 266, 273, 288
 — — диэтилендиамин-хромйбромид 296, гидратная изомерия 321
 — — диэтилендиамин-хромисоли 211, аддитивное солеобразование 239
 — — диэтилендиамин-хромй-триоксалато-хромйат, координационная изомерия 312
 — — диэтилендиамин-хромй-хлорид-дигидрат 296
 — — тетрааммин-кобальтисоли 211, 249, 250, 273, гидролиз 250, определение строения 333
 — — тетрааммин-кобальти-хлорид (cis) 265
 — — тетрааммин-хромй-соли 63, 211, 239
 — — тетрааммин-хромй-хлорид 212
- Ди- γ -аланино-дитиокарбамид-платина 409
- Диалкилоловянные соли, пиридин 61, 97, 164
- Диаммин-диглицин-плато-хлорид 443
 — — дипиридин-плато-хлорид 418
 — — диэтилендиамин-кобальтисоли 181, cis-trans-изомерия 332, 337, 349, зеркальная изомерия 348, 349, 356
 — — этилендиамин-платохлорид 416
 — — кобальто-бромид 416
 — — кобальто-йодид 416
 — — кобальтосоли cis-trans-изомерия 343, 416
- Диаммины четырехвалентной платины, стерическая конфигурация 398
- Дианизал-ацетон, иодистый водород, иод (аномальная оксониевая соль) 233
 — — — тетрахлорид олова 160
 — — — хлорная кислота 236
- Дианилин-диаммин-платосоли 183, cis-trans-изомерия 345
 — — — плато-хлорид, анилин 175
- Диацетонитрил-тетраммин-плато-хлорид 177
- Диацидо-дифенил-дипиридин-олово 164, 175, 298
 — — диэтилендиамин-кобальти-соли, cis-trans-изомерия 335, зеркальная изомерия 347, 348, 349

- Диацидо-тетракво-хромисоли, сводка 207, 208
 Диацидо-тетраминные соли трехвалентных металлов, общая характеристика 187
 — тетрамин-платесоли, сводка 188
 Диацидо-тетранитро-платеаты 148
 Дибензаль-ацетон, иодистый водород, иод (аномальные оксониевые соли) 233
 — четыреххлористое олово 160
 — хлорная кислота 235, 236
 Дибиоксалато-диаммин-платина 407
 Дибиурет-купроаты (n) 291
 Дибромо - акво - аммин - этилендиамин-кобальтисоли 214
 — гексаммин - μ - амино - μ - пероксо-кобальти-кобальтесоли 269, 313
 — гексаммин - μ - нитро-ол - дикобальтисоли 269
 — диакво-диаммин-хромисоли 214,
 — диакво - дипиридин - хроми - бромид, гидратная изомерия 337
 — диакво-дипиридин-хромисоли 214 240
 — диаммин-платина 163
 — диiodо-ртутоаты 141
 — дипиридин-платина 163
 — диороданато-ртутоаты 141
 — дифенил-дипиридин-олово, пиридин 298
 — дициано-ауриаты 141
 — диэтилендиамин - кобальти - бромид, бромистый водород 295, 296
 — диэтилендиамин-кобальтисоли 333, определение строения 335, зеркальная изомерия 347
 — диэтилендиамин - хроми - бромид, бромистый водород 295, 296
 — диэтилендиамин-хромисоли, определение строения 339
 — карбонил-пиридин-платина 168
 — роданато-ртутоаты 141
 — тетракво-хроми-бромид 208, гидратная изомерия 320
 — тетракво - хроми - тетранитро - диаммин-кобальтиат 320
 — тетрамин-кобальтисоли, определение строения 335
 — тетрамин-кобальтихлорид, моногидрат (гидратная изомерия) 321
 Дибромо - тетрамин - плато - хлорид 188, ионизационная метамерия 323
 — тетранитро-платеаты 148
 — тетраиосульфато-аргентаты 149
 — тетраиосульфато-купраты 149
 — тетрациано-платеаты 47, 141
 — триоксо-осмонаты 147
 Дигидразин-диаммин-платосоли 183
 Дигидроксилламин - диаммин - платосоли 183
 Дигидрокси - гексаацетато - аммин - три-хроми-перхлорат 277
 — гексаацетато - ди - хроми - феррисоли 278
 — гексаацетато - три - аммин - три - хромисоли 277
 — гексаацетато - три - пиридин - три-хромисоли 277
 — гексаацетато-три-ферри-ацетат 278
 — гексаацетато-три-хромисоли 276
 — гексаацетато - хроми - ди - феррисоли 278
 — гексаацидо-три-хромисоли, строение 276, 277
 — гексабензоато - три - феррибензоат 278
 — гексаформиато-три-хромисоли 276
 — диакво - дипиридин - хроми - хлорид 238, 240, 250
 — ди-оксалато-иридиаты 153
 — ди-оксалато-хромиды 153, 340
 — тетрагидроксилламин-платина 176
 — тетраiodо-платекислота 150
 — тетрамин-платесульфат 188, ионизационная метамерия 323
 — тетранитро-кобальтиаты 153
 — тетрахлоро-платекислота 246
 Диглицин-диаммин-платохлорид, cis-trans-изомерия 408
 Диглицино-диаммин-платина 409
 Диглицино-платина cis-trans, внутренние комплексные соли 408
 Дидиметилглиоксим - диаммин - кобальтинитрит, электропроводность 289
 — диаммин-кобальтисоли 289
 — дипиридин-кобальтисоли 289
 — никкель 288
 Диизобутилен - диамин - палладосоли, молекулярное вращение 418
 — платосоли, изомерия 414
 — платохлорид 413
 Диизопропилкарбинол, аномальные оксониевые соли 232
 Диизороданато - ди - диметилглиоксим-кобальтиаты 289
 Диизороданато - диэтилендиамин - кобальтисоли 333, 337
 Диiodо-диаммин-платина 163
 — ди - диметилглиоксим - кобальтиаты 289
 — ди-пиридин-платина 163
 — ди-роданато-ртутоаты 141
 — ди-циано-ауриаты 141
 — гексаммин - μ - диамино-диплатесоли 269
 — гексаммин - μ - диимино-диплатесоли 269

- Диидо-роданато-меркуроаты 141
 — -тетраммин-платесоли 188
 — -тетра-тиосульфато-аргентааты 149
 — -тетра-тиосульфато-купрааты 149
 Дикарбонил - диаммин - платохлорид 214
 Диксантилен, бром (иод) 257
 Диметафосфаты, структурная полимерия 327
 Диметиламин-диаммин-платесоли 183
 Диметилглиоксима соединения 162, 164
 — — — внутренние комплексные соли 280, 281, 288, 289
 Диметилпирон (оксониевые соли) 230
 — аномальные оксониевые соли 232
 — бром, иод 257
 Диметилхромон, аномальные оксониевые соли 232
 Ди-нитрато-тетраммин-платесоли 188
 Ди - нитрито - ди - пиридин - диаммин-кобальтисоли 325
 Ди - нитрито - диэтилендиамин - кобальти-соли *cis-trans*-изомерия 333, определение строения 336, солевая изомерия 325
 Ди - нитрито - тетраммин - кобальтисоли, определение строения 336
 Ди - нитро - акво - триаммин - кобальтихлорид 250
 Ди-нитро-аргентааты 121
 Ди-нитро-ди-аммин-платина, координационная полимерия 316
 Ди - нитро - ди - ацетилацетона-то-кобальтиаты 285
 Ди - нитро - ди - диметилглиоксим - кобальтиаты 289, 290
 Ди - нитро - ди - пиридин - диаммин-кобальтисоли, солевая изомерия 325
 Ди - нитро - ди - пропилендиамин - кобальтисоли, *cis-trans* изомерия 333, зеркальная изомерия 348
 Ди - нитро - диэтилендиамин - кобальтисоли, *cis-trans*-изомерия 333, 336, ионизационная метамерия 323, солевая изомерия 325, зеркальная изомерия 347, 349, 356
 Динитрозо-гуанидин-палладиевые соли 290
 Динитрозо - декаммин - дикобальти-соли, структурная полимерия 329
 Ди - нитро - оксалато - диаммин - кобальтиаты 165
 Ди-нитро-оксалато-платоаты 143
 Ди - нитро - тетракво - кобальтини-трат, нитрат калия 295
 Ди - нитро - тетраммин - кобальти - гекса-нитро-кобальтиат 312, 317
 Ди - нитро - тетраммин - кобальти - нитрат, нитрат калия (внедрение соли) 216, 219, 296
 Ди - нитро - тетраммин - кобальти-нитрит 220
 Ди - нитро - тетраммин - кобальтисоли, *cis-trans*-изомерия 333, 335
 Ди - нитро - тетраммин - кобальти-хлорид, электропроводность 50, 221
 Ди-нитро-тетраммин-платесоли 188
 Ди - нитро - триоксалато - ди - кадмоаты 143
 Ди - нитро - этилендиамин - пропилендиамин-кобальтисоли, зеркальная изомерия 348, *cis-trans*-изомерия 351
 Диоксалато-бериллоаты 125
 — -висмутаты 154
 — -диакво-иридиаты 153
 — -диакво-кобальтиаты 154
 — -диакво-хроматы 153
 — -диаммин-хроматы 312
 — -кадмоаты 125
 — -кобальтоаты 125
 — -купроаты (н) 125
 — -манганоаты 125
 — -меркуроаты 125
 — -никкелоаты 125
 — -палладоаты 125
 — -пиридин-нитрозо-рутениаты, оптические нтиподы 403
 — -платоаты 125
 — -плюмбоаты 125
 — -соли магния 125
 — -станноаты 125
 — -стибиаты 154
 — -таллиаты 154
 — -ферриаты 154
 — -ферроаты 125
 — -хроматы 154
 — -цинкоаты 125
 — -этилендиамин-хроматы 165, 310, 311, 312
 — -этилендиамин-кобальтиаты, координационная изомерия 311
 Диоксимины никкеля, геометрическая изомерия 416, 417
 Диоксо-диоксалато-осмонаты 143
 — -дисульфо-арсениаты (арсенанаты) 144
 — -дисульфо-молибдонаты 144
 — -дисульфо-уранонаты 143
 — -пентасульфо-ванаданаты 144
 — -пероксо-триаммин-хром 57, 142, 167
 — -сульфо-селено-арсениаты (арсенанаты) 144
 — -тетранитро-осмонаты 143
 — -триоксалато-ванадеаты 143

- Диоксо-трисульфато-ди-ванадеаты 143
— -трисульфато-ди-уранонаты 143
Ди-ол-соли 262, 265, 266, 271, 273, про-
странственная формула 332
Дипиридил, соединения с солями ме-
таллов 61, 64, 181, 332, 347, 353
Дипиридин-диаммин-платосоли 183,
344
Дипирукатехин-алюминаты 129
— -магниево-соли 129
— -ферриаты 128
Дипольный момент 374, 375, 435
Дипропиламмин - диаммин - платосо-
ли 183
— -ди-метиламин-платосоли 183
— -ди-этиламин-платосоли 183
Дипропилендиамин - диаммин - ко-
бальти-соли 181
Дироданато-диаммин-платина 316, 405
— -дидиметилглиоксим - кобальтиаты
289
— -диэтилендиамин - хромисоли, cis-
trans-изомерия 339
— -тетраммин - хроми - гексарода-
нато-хромият, координационная
полимерия 318
— -тетраммин-хроми-роданид 220
— -тетраммин - хроми - тетрарода-
нато-диаммин-хромият 318
— -тетратиосульфато-аргентааты 149
— -тетратиосульфато-купрааты 149
Дисалицилато-кобальтоаты 155
— -никкелоаты 155
— -палладоаты 155
— -ферриаты 287
— -хромияты 155
Дисалицилаты двухвалентного пал-
ладия 413
Дисульфато - акво - пиридин - ири-
диевая кислота 155
Дисульфид, платосоли 200
Дисульфито-аурааты 123
— -кобальтоаты 123
— -манганоаты 123
— -меркуроаты 123
— -платоаты 124
— -тетраммин-кобальтиаты, cis-trans-
изомерия 333
— -ферроаты 123
— -цинкоаты 123
Дисульфо-диселено-арсениаты (арсе-
нанаты) 144
— -меркуроаты 134
— -платоаты 134
Дисульфо-таллиаты 134
— -тетра-нитрозо-ди-ферриаты 179
— -три-селено-фосфиты 144
Дитиокарбамид - диаммин - платосо-
ли 201
— -диаммин-платохлорид 214, 405
— -ди-пиридин-платосоли 214
Дитиосульфато-меркуроаты 145
Дитриамино - пропан - гекса - эти-
лендиамин-три-кобальтисоли 402
— кобальтисоли 402
Дитриамино-триэтиламин-гексаэтилен-
диамин-три-кобальтисоли 402
— -три - этиламин - гекса - этилен-
диамин-три-кобальтисоли 402
Дифенил - amino - тетраметиламмо-
ний 229
Дифенил, галогениды сурьмы 171
— -иодония соли 253
Дифторо-диоксо-иоданаты 146
— -триоксо-ди-бораты 146
— -триоксо-молибдонаты 146
Дихлоро - акво - аммин - этилен-
диаммин-кобальтисоли 214
— -акво-триаммин-кобальтисоли 214
— -акво - триаммин - кобальти - суль-
фат, кислый, отношение к нитрату
серебра 218, 295
— -акво-триаммин-хромисоли 214
— -акво-триаммин-хроми-хлорид 167
— -ацетилацетонато-платоаты 284
— -бромо-меркуроаты 140
— -гексаммин-μ-амино-μ-нитро - дико-
бальтисоли 268
— -гексаммин-μ-ацетато-ол-дикобаль-
тисоли 269
— -гидроксо - акво - дипиридин - хром
163, 240
— -диакво-диаммин-кобальтисоли 214
— -диакво-диаммин-хромисоли 214
— -диакво-дипиридин-хромисоли 214
— -диакво - дипиридин - хроми - хло-
рид, гидратная изомерия 321, хло-
рид пиридиния 296
— -диаммин-палладий, координацион-
ная полимерия 316
— -диаммин-платина 60, 162, 163, 175,
226, 405, 409, электропроводность
222, координационная полимерия
315, cis-trans-изомерия 343, опре-
деление строения 344, «третий
изомер» 408
— -диаммин - этилендиамин - кобаль-
тисоли, cis-trans-изомерия 333, зер-
кальная изомерия 349
— -диэтилендиамин-хроми-соли, cis-
trans-изомерия 339, зеркальная изо-
мерия 353, 356
— -диацетонитрил-платина 177

- Дихлоро-дибром-кадмоаты 140
 — -дбром-меркуроаты 140
 — -дбром-плюмбоаты 140
 — -дбром-станноаты 140
 — -дбром-галлиевая кислота 141
 — -дигидроко-палладоаты 151
 — -диглицин-платина 408
 — -дидиметилглиоксим - кобальтиаты 289
 — -динодо-кадмоаты 141
 — -динодо-меркуроаты 141
 — -динодо-цинкоаты 141
 — -дикарбонил платины 168
 — -дипиридин-палладий 414
 — -дипиридин-платина 163, trans- 406
 — -дипропилендиамин - кобальтисоли, cis-trans-изомерия 333
 — -дироданато-кадмоаты 141
 — -дисульфито-платоаты 149
 — -дитиокарбамид-ртуть 201
 — -дифенил-дипиридин-олово 176
 — -диэтилендиамин - кобальтисоли, cis-trans-изомерия 329, 333, определение строения 334, зеркальная изомерия 347
 — -диэтилендиамин - кобальти - хлорид 266, 302
 — -диэтилендиамин - кобальти - хлорид, хлористый водород 295
 — -диэтилендиамин - хроми - гекса-хлоростибанат 217
 — -диэтилендиамин-хромисоли, определение строения 339, зеркальная изомерия 356
 — -диэтилендиамин - хроми - хлорид 386, хлористый водород 295,
 — -иодиаты 99
 — -карбонил-пиридин-платина 163
 — -нитро - этилендиамин - метиламин-плате-хлорид, координационная формула 393, оптические антиподы 394, оптическая и геометрическая изомерия 394
 — -оксалато-диамин-кобальтиаты 165
 — -тетракво-хроми-бромид 320
 — -тетракво - хроми - гексахлоростибанат 217
 — -тетракво-хромисоли 297
 — -тетракво - хроми - тетранитро - диамин-кобальтиат, дигидрат 297
 — -тетракво-хроми-хлорид 207, 209, 220, 297, гидратная изомерия 320, хлорид цезия (внедрение соли) 217
 — -тетрабромталлатны 141
 — -тетраммин-кобальти-нитрит, ионизационная метамерия 323
 — -тетраммин-кобальтисоли 266, cis-trans-изомерия 333, ионизационная метамерия 323
 Дихлоро-тетраммин-кобальти-сульфат, кислый, отношение к нитрату серебра 218, 295
 — -тетраммин-кобальти-хлорид 386, гидратная изомерия 321
 — -тетраммин-плате-бромид, ионизационная метамерия 323
 — -тетраммин - плате - гекса - хлоро-платеат, координационная изомерия 316
 — -тетраммин-платесоли 157
 — -тетраммин - плате - тетрахлороплатоат, координационная изомерия 313
 — -тетраммин-плате-хлорид 396, электропроводность 50, 221
 — -тетра-нитро-платеаты 148
 — -тетрапиридин - плате - гексахлороплатеат, координационная изомерия 316
 — -тетрапиридин - плате - пентахлоро-пиридин платоат 316
 — -тетрапиридин - плате - тетрахлороплатоат, координационная изомерия 313
 — -тетратиосульфато-аргентааты 149
 — -тетратиосульфато-купрааты 149
 — -тетрациано-платеаты 54
 — -тиокарбамид-купрааты 222
 — -трибром-висмутаты 140
 — -тринодо-ди-меркуроаты 141
 — -триоксалато-ди-кадмоаты 148
 — -триоксо-молибдонаты 147
 — -триоксо-осмонаты 147
 — -этилендиамин-палладий 415
 Дициандиамидин, внутренние комплексные соли 280
 Дициано-аргентааты 107
 — -аурааты 107
 — -гидроксо-меркуроаты 152
 — -диамминплатина, координационная полимерия 316
 — -купрааты 107
 — -роданато-меркуроаты 141
 — -три-роданато-дикупрааты 141
 Дицианамидилен-ацетон, хлорная кислота 235
 — — — тетрахлорид олова 160
 Диэтиламин-ди-амин-платосоли 183, cis-trans-изомерия 345
 — -ди-метиламин-платосоли 183
 — -ди-пиридин-платосоли 183
 Диэтилендиамин-платосоли 183
 — -платохлорид 416
 — -пропилендиамин - кобальти - гекса-цианохромиат, координационная изомерия 310
 — -пропилендиамин-кобальтисоли 181
 — -пропилендиамин - кобальти - три-

- оксалато-хромат, координационная изомерия 311
- Диэтилендиамин-пропилендиамин-хром-гексациано-кобальтиат, координационная изомерия 310
- пропилендиамин-хромисоли 181
- пропилендиамин - хром - триоксалато-кобальтиат, координационная изомерия 310
- триметилендиамин - кобальтисоли, зеркальная изомерия 349
- Диэтил - сульфид - триаммин - платохлорид 214
- Диоксид-динафтоцианбен, бром 237
- Додека-акво-соли металлов 56, 190
- Додекаммин - гексол - тетра - кобальтисоли 273, зеркальная изомерия 347, 353, структурная полимерия 329
- Доломит, строение кристаллов 306
- Донор 385, 386
- Дульцит, гидроокиси щелочно-земельных металлов (продукты внедрения) 197
- кислоты (оксониевые соли) 234
- Железный (серный) колчедан 136
- Железо, ацетатосоли 277, 278
- бензоатосоли 278
- внутренние комплексные соли 284, 287, 292
- комплексные соли с фосфорноватистой кислотой 278
- триацетилацетонато- 284, 298
- двойные карбиды 138
- двойные окислы 110
- двойные нитриты 121
- двойные оксалаты 125
- двойные роданиды 108
- двойные сульфиты 123
- двойные цианиды 105, 107
- карбид 138
- карбонилы 256
- Железо-молибденовая кислота 131, 132
- Железо, магнитные моменты ионов 384
- нитрозо-серные соединения 279
- Железо окисное, двойные малонаты 127
- двойные оксалаты 125, 126, 127, 154, 354
- — двойные роданиды 108
- — двойные фенолаты 128
- — двойные формиаты 128
- — двойные цианиды 107
- Железо, пента-карбонил 258
- Железо, периодат 113
- Железа соединения с карбамидом 199
- Железо, три-карбонил 258
- Закись азота, гексагидрат 172
- Закономерность Иергенсена 423, 424
- Курнакова Н. С. 424
- Пейроне 423
- Замещения реакции, механизм 301
- Зеркальная изомерия 346
- — соединений железа 353
- — соединения иридия 354
- — соединений кобальта 188, 348
- — соединений родия 354
- — соединений хрома 353
- Золото-аммоний-полисульфиды 135
- Золотобромистоводородная кислота 106
- Золото, двойные ацетаты 128
- Золото, двойные сульфиты 123
- Золото, карбид 138
- Золотая кислота 151, 229
- Зона, первая, определение 53
- Золотохлористоводородная кислота 105, 151
- Известковый шпат, строение кристаллов 306
- Изоксантосоли 325
- Изомерия валентная 153, 264, 357
- гидратная 319
- зеркальная 346
- ионизационная метамерия 322
- координационная изомерия и полимерия 309
- необъясненная 358
- солевая 324
- структурная изомерия и полимерия 325
- cis-trans-изомерия 153, 154
- Изонитрилы, платосоли 179
- Изонитрилы, ферросоли 179, 225
- α-Изонитрозокетонны, внутренние комплексные соли 280, 288
- Изополикислоты определение 129
- Изороданато - акво - диэтилендиаминкобальтинитрат, нитрат серебра (внедрение соли) 295
- акво - диэтилендиамин - кобальти-перхлорат, нитрат серебра 294
- акво - диэтилендиамин-кобальтисоли, cis-trans-изомерия 333, 337
- Изороданато - аммин - диэтилендиаминкобальтитидитонат, нитрат серебра (внедрение соли) 293
- аммин - диэтилендиамин - кобальтинитрат, нитрат серебра 294
- аммин - диэтилендиамин - кобальтисоли, cis-trans-изомерия 356
- нитро - диэтилендиамин - кобальтинитрат, нитрат серебра 294
- нитро - диэтилендиамин - кобальти-соли, ионизационная изомерия 323, cis-trans-изомерия 338, зеркальная изомерия 348, 349, 355, 356

- Изороданато - нитро - диэтилендиамин-кобальтихлорид 218
 — -нитро-тетраммин-кобальти-хлорид, нитрат серебра 219, 294
 — -пентаммин-кобальти-нитрат, нитрат серебра (внедрение соли) 215, 219, 294
 — -пентаммин-кобальтисоли 186, окраска 336
 Изотопия 2, 5, 14, 15
 — ртути и HCl, разделение 14
 — таблица изотопов 7—12
 Изохинолиния соли, валентная изомерия 358
 Имиды кислот, продукты присоединения 137
 Инверсия Вальденовская 390
 Индиговая синь, медное соединение 292
 Иод, вольфрамовая кислота 131
 — галогениды металлов 101, 102
 — диоксиды 257
 — ди-этокси-динафто-стильбен 257
 — молибденовая кислота 131
 — монохлорид, продукты присоединения 99, 102
 — органические аммониевые основания 102
 — пентафторид 92
 — поляризационные свойства 376
 — присоединение к солям диазония 102
 — трихлорид, галогениды металлов 102
 Иодааты 99, 102
 Иоданаты, дифторо-диоксо 146
 Иодиаты, тетра-хлоро- 102
 Иодид бария 411
 Иодиды, кислые, строение 253
 Иодистый водород, аномальные соли аммония 227, 228
 — аномальные соли оксония 232, 233
 — галогениды металлов 106
 — гидраты 230
 — гидроксилламин, аномальные аммонийные соли 227
 — иодиды 253
 — кетоны 237
 — оксониевые соли 234—237
 — спирт 234
 — эфир 235
 Иодистый кадмий, решетка типа 432
 Иодная кислота 57, 113
 — галогениды щелочных металлов 147
 Иодо - акво - диметилглиоксим - аммин-кобальт 162, 163
 Иодо-акво-дициано-меркуроаты 141
 Иодо-акво-тетраммин-хромисоли 213
 Иодо-висмутаты 105
 Иодокислоты 106
 Иодоний, основания 244, 253
 — соли 253
 Иодо - нитрато - тетраммин - платесоли 188
 Иодо - нитрозо - диэтилен - диамин-рутениевые соли, геометрическая изомерия 403
 Иодо-пентамминсоли трехвалентных металлов 186
 Иодо-стибаты 105
 Иодо-триоксо-ди-арсениты 147
 Иодоформ 298
 Иодфортан 199
 Ионизационная метамерия 322
 Ионная решетка, структура 305, 307
 Ионные радиусы 371
 — — критическое соотношение 309
 — — таблица 370
 Иридеаты, гексахлоро- 54
 Иридебромид, трихлорид фосфора 167
 Иридехлорид, трихлорид фосфора 167
 Иридиаты гексабromo- 106
 — гексанитро- 121
 — гексациано- 107
 — гидроксо-диоксалато-акво- 153
 — гидроксо-дисульфато-пиридин 155, 156
 — дигидроксо-диоксалато- 153
 — диоксалато-диакво- 153
 — дисульфато-акво-пиридин 155
 — дихлоро-диоксалато- 342, 354
 — пентахлоро-акво- 139, 152
 — пентахлоро-гидроксо- 152
 — пентахлоро-сульфито- 149
 — тетрахлоро-динитро- 148
 — тетрахлоро-дипиридин- 342
 — тетрахлоро-сульфито- 149
 — триоксалато- 126, 347, 354
 — трисульфито- 124
 — хлоротрисульфито- 149
 Иридебромид, бромистый водород 106
 — трибромид фосфора 167
 Иридий, двойные нитриты 121
 — двойные оксалаты 126
 — двойные сульфиты 124
 — двойные цианиды 107
 — координационное число 98
 — полисульфиды 135
 — сульфатосоли 122
 — тетрахлоро - дипиридин, cis - trans-изомерия 342
 — тринитро-триаммин 162
 Иридикислота, гексабromo 106

- Иридисоли, ацидо-пентаммин, сводка 186
 — гексаммин 61
 Иридиклорид, трихлорид фосфора 167
 Иридоаты, тетрахло-диэтилен 170
 — трихло-этилен 170
 Иттрий, двойные оксалаты 154
 Иттрий, карбид 138
 Иттрий, три-ацетил-ацетонато- 298
- Кадмиаты, гексароданато- 108
 — гексахло- 97
 — декахло-триоксалато-тетра- 148
 — динитро-триоксалато-ди- 143
 — диоксалато- 125
 — диороданато-бромо- 141
 — диороданато-дихло- 141
 — дихло-дибромо- 140
 — дихло-динодо- 141
 — дихло-триоксалато-ди- 148
 — тетрациано- 107
 — тетрасульфито- 123
- Кадмиевая кислота, тетрахло- 105
 Кадмий, бромид, основная соль 157
 — галогениды (полимеризация) 100
 — — гидразин 182
 — двойные оксалаты 125
 — двойные роданиды 108
 — двойные сульфиты 123
 — двойные цианиды 108
 — дихромат калия, основная соль 203
 — иодид, гексаммин (температура разложения) 66
 — — основная соль 157
 — координационное число 368
 — оксалат, хлориды щелочных металлов 148
 — пентасульфид 135
 — пентафторо-ванадиат, гептагидрат 192
 — роданид, галогениды металлов 141
 — смешанный бихромат, основная соль 203
 — сплавы с калием 255
 — сульфат, основная соль 157
 — тетрафторо-оксо-ванадеат, гептагидрат 192
 — фторид 92
 — хлорид, основная соль 157
 — — галогениды металлов 140, 141
 — — хлористый водород 105
- Калий, бихромат, строение 129
 — галогениды, (точка плавления) 93
 — — внедрение в двойные галогениды металлов 218, 219
 — галогениды, галогеноводороды 253
 — — галогены 102
- Калий, галогениды, гексамминовые соли металлов 299
 — — окись бора 146
 — — соли металлов 104
 — — трехокись мышьяка 147
 — — трихлорид иода 102
 — двойные нитриты 121
 — двойные оксалаты 124, 125, 126, 154, 286
 — двойные сульфаты 122
 — двойные сульфиды 134
 — двойные сульфиты 123
 — дитионат, фтористый водород 147
 — иодат, кислый, строение 129
 — карбид 138
 — нитрат, присоединение к комплексным солям (внедрение соли) 216
 — окись, трехокись хрома 145
 — перекись, перекиси металлов 143
 — полигалогениды 101, 102
 — поляризационные свойства 376
 — соли, тетрапиринид 184
 — сплавы 255
 — строение атома 77
 — сульфат, трехокись хрома, строение 131
 — сульфиды 134
 — теллуриат 113
 — фторид 92
 — фосфат, фтористый водород 147
 — хлороплатинат (гексахлороплатеат) структура металлов 307
 — хромат, способ образования 145
 — хромоксалат 286
 — цианид никкеля 172
 — — четырехокись хрома 57, 142
- Калия, бария нитрат 120
 — золота, двойной хлорид, теория Косселя 80, 81
- Кальций, галогениды, аммиакаты (температура разложения) 69
 — галогениды, октаминные соли 56
 — галогениды, точка плавления 93
 — гексаммин 255
 — гидроокись, гидроокиси металлов 117
 — двойные нитриты 121
 — двойные сульфиты 124
 — иодид, карбамид 199
 — карбид 138
 — координационное число 56, 180, 190, 191
 — полигалогениды 102
 — поляризационные свойства 376
 — соли, гексагидраты 191
 — — гидразин 182
 — — додекагидраты 190
 — строение атома 77

- Кальций фторид 88, строение кристаллов 306
 — хлорид, гераниол 158
 Кальций, хлорид, гидроокись бария 157
 — — иодтрихлорид 102
 — — метиловый спирт 195
 — — уксусная кислота 198
 Каменная соль, решетка типа 426
 Камфора, кислоты 232, 237
 Камфорной кислоты имид, его медная соль (внутренняя комплексная соль) 137
 Карбиды 138
 Карбонат-анион, координационная емкость 58, 59
 Карбонато - диэтилендиамин - кобальти-соли, зеркальная изомерия 347, 349, 351, 355, 356, определение конфигурации 332, формула строения 334
 Карбонато - пентаммин - кобальтисоли 58, 186
 Карбонатосоли, общая характеристика 118, пространственная формула 332
 Карбонато - тетрамин - кобальтисоли 58, 59, 186
 Карбонато-тетрамин-платесоли 188
 Карбонильные комплексы 258, 259
 Карбонилы 256
 Карбоновые кислоты, галогениды магния (продукты внедрения) 198
 Карналлит и родственные соли 298
 Карфосидерит 203
 Катионы девятивалентные 402
 Кварц, решетка типа 433
 Квасцовый камень 203
 Квасцы 122, 190
 Кверцетин, кислоты (оксониевые соли) 236
 Кетоны, продукты присоединения 160
 — продукты внедрения 197
 — оксониевые соли 233
 Кислород, координационное число 55
 — атом, координационная емкость 57
 Кислородные кислоты 38, 110 и далее
 — — предельные типы 112
 Кислородный атом, координационная емкость 57
 Кислот и оснований электростатическая теория 446 и далее
 Кислотные ангидриды, продукты присоединения 137
 Кислотные свойства комплексов 437 и далее
 Кислотные свойства молекул 445
 Кислотные свойства неводных растворов 448
 Кислоты и основания, определение по Бренстеду 448
 Кислоты, теория 244, 448
 Кобальт, внутренние комплексные соли 280, 284, 285, 287, 289, 338
 — двойные фториды, гептагидраты 192
 — карбонилы 256
 — координационное число 124
 — магнитные моменты ионов 384
 Кобальт-6-молибденовая кислота 130
 Кобальти-гликоколь 287
 — -двойные нитриты 121
 — -двойные оксалаты 126
 — -двойные цианиды 108
 — -фторид 92
 Кобальто-бромид, тетрапиридин, *cis-trans*-изомерия 343
 Кобальто-бромид, трихлорид иода 102
 Кобальто-двойные ацетаты 128
 — -двойные нитраты 119, 190
 — -двойные оксалаты 125
 — -двойные роданиды 108
 — -двойные сульфиты 123
 — -двойные формиаты 128
 — -двойные цианиды 107
 Кобальто-иодид, гексаммин 66
 Кобальто-роданид, роданид аммония, структурная изомерия 326
 Кобальто-роданид-тетрапиридин, *cis-trans*-изомерия 343
 Кобальто-роданид-тиомочевина, структурная изомерия 326
 Кобальтосоли, гексагидраты 191
 — гидразин 183
 — додекагидраты 190
 Кобальто-сульфат, глицерин 197
 Кобальто-фторид, основной 157
 Комплексные ионы, кислотность 446
 Комплексные соли, внутренние 127, общая характеристика 279—283
 — — внутренние двухосновных фенолов 283
 — — внутренние дикарбоновых кислот 286
 — — внутренние дикетонов и оксикетонов 284
 — — внутренние окси- и аминокислот 286
 — — внутренние оксимов 162, 288
 Комплексообразования энергия, расчеты Косселя и Магнуса 366 и далее

- Конфигурация, связь с оптической активностью 354
 Конфигурационные формулы, развитие 61 и дал.
 Координационная емкость многовалентных атомов и атомных групп 57
 Координационная изомерия, соединений 310
 Координационная изомерия, определение 309
 — полимерных соединений 315
 Координационная полимерия, объяснение 315
 Координационное учение, связь с теорией Косселя 81
 — определение 31
 — содержание 37
 Координационные формулы, определение 48
 Координационные числа, 368, 390, их пространственная интерпретация 59
 — критическое соотношение радиусов компонентов комплекса 369 и далее
 — — максимальные 53, 62
 — — определение 53, 82, 83
 — — расчет 367
 Коричной кислоты метиловый эфир, трихлоруксусная кислота 237
 Коричный альдегид, азотная кислота (оксониевая соль) 235
 — — тетрахлорид олова 160
 Кортит 204
 Косселя теория валентных сил 75 и далее
 Красная никелевая руда 136
 Красящее вещество крови, как внутренняя комплексная соль, 283, 291
 Крезол, серная кислота (оксониевая соль) 234
 Кремне-12-вольфрамовая кислота 131, cis-trans-изомерия 345
 Кремне-10-вольфрам-1-ванадиевая кислота 132
 — 12-молибденовая кислота 131
 — 10-молибден-1-ванадиевая кислота 132
 Кремний, смешанный элемент 7
 — изо- и гетерополикислоты 129 и далее
 Кремний, тетрафторид 92
 — — фторид аммония (продукт внедрения соли) 218
 Кристаллохимический закон Гольдшмидта 426
 Кристаллохимический закон Капустинского 427
 Кристаллы, как молекулярные соединения (структура) 304
 Кроцеосоли, определение конфигурации 335, зеркальная изомерия 351
 Ксантогенамид 201
 Ксилол, трихлорид сурьмы 171
 Купрааты, дибромо-тетратиосульфато- 149
 — динодо-тетратиосульфато- 149
 — диороданато-тетратиосульфато- 149
 — дихлоро-тетрасульфато- 149
 — дициано- 107
 — дициано-трироданато- 141
 — тетрасульфо- 135
 — тетрациано- 107
 — трихлоро- 222
 — трициано- 107
 — трициано-ди- 107
 — трициано-роданато- 141
 Купрагалогениды, аммиак 71
 — окись углерода 168
 — тиокарбамид 55, 178, 201, 222
 — тиоэфиры 161
 — триаммин 55, 179, 184
 — трипиридин 184
 — углеводороды 169, 170
 — эфиры фосфористой кислоты 168
 Купрапериодат 113
 Купраполисульфид 135
 Купрароданид, цианиды металлов 141
 Купрацианиды, двойные 107
 — роданиды металлов 141
 Купроаты, гексанитро- 121
 — гексаформиато- 128
 — ди-биурет 291
 — диоксалато- 125
 — тетракамферимид 137
 — тетрасукцинимид 137
 — тетрафталимид 137
 — тетрахлоро- 311
 — тетрахлоро-диакво- 195
 — трихлоро- 195
 Купробромид, (n) бромистый водород 106
 Купрогалогениды (n), (молекулярный вес) 100
 Купроиодид (n), аммиакат (температура разложения) 66
 Купрокислоты (n), тетрахлороакво- 105, 107
 — тетрахлоро-диакво- 195
 — трибromo- 106
 — трихлоро-акво- 105, 107
 Купрооксалаты двойные (n) 125
 Купрооксид (n), 66
 Купросоли (n), гексапиридин 178
 — тетракво 194
 — тетрааммин 183
 — триэтилендиамин 56, 178
 Купросульфат (n) 194

- Купросульфат, аммиак 56
 — гликоль 196
 — глицерин 197
 Купротеллурат (n) 113
 Купроформинаты 128
 Купрофторид (n) 92, основной 158
 Купрохлорид (n), галогениды щелочных металлов 195
 — гидраты 107
 — хлористый водород 105, 107
 Купрохлорид (n), основная соль 159
 Купферрон 281
- Лабилizующий эффект центрального иона 447
 Лакокраски (внутренние комплексные соли) 283, 286
 Лангит 203
 Лантан, двойные нитраты 119, 190
 — карбид 138
 — триацетилацетонато-амин 298
 Литий, галогениды, точки плавления 93
 — перекись, четырехокись урана 143
 — периодат 113
 — полигалогениды 102
 — поляризационные свойства 376
 — смешанный элемент 7
 — соли, триакво- 195
 — спирты 195
 — тетрамин 62, 184
 — фторид 92, строение кристаллов 306
 — хлорид, аммиак 69, 184
 — — трихлорид иода 102
 — — хлорид меди 195
 Лутеолин, кислота (оксониевые соли) 236
 Лутеосоли 180
- Магний, двойные оксалаты 125
 — галогениды, альдегиды 197
 — — амиды кислот 198
 — — ангидриды кислот 198
 — — карбоновые кислоты 199
 — — сложные эфиры 56, 198
 — — спирты 56, 195
 — — тиомочевина 199
 — иодид, гексамин 66
 — координационное число 56, 190, 191
 — нитрат, двойные нитраты с редкими землями 119, 120, 190
 — нитрид 136
 — пирокатехин 128, 129, 284
 — пирофосфат, гидратная полимерия 322
 — поляризационные свойства 376
 — строение атома 76
 — фосфат, вторичный, гидратная полимерия 322
- Магний, фторид 92
 — хлорид, пентахлорид сурьмы 217
 — — трихлорид иода 102
 — хлорофилл (внутренняя комплексная соль) 291
 Магния соли, гексагидраты 191, 193
 — — додекагидраты 56, 189
 — — октогидраты 190
 Магнитные моменты 390
 Магнитометрические исследования 385
 Магнуса соль 200, 313, 315
 Малонато - диэтилендиамин - кобальтисоли 187
 Малонато-соединения 127, 187, 347, 354
 Манганеаты, гексафторо- 89
 Манганехлорид 64
 Мангани-оксалаты, двойные 125
 Мангани-цианиды, двойные 107
 Манганифторид 92
 Манганихлорид 64
 Манганиаты, гексациано- 107
 — пентафторо-акво- 151
 — триоксалато- 126
 Манганоаты, гексароданато- 108
 — гексациано- 107
 — диоксалато- 125
 — дисульфито- 123
 Манганиодид, гексамин 66
 Манганонитрат, двойной нитрат с редкими землями 119, 120, 190
 Манганооксалаты, двойные 125
 Манганороданиды, двойные 107
 Манганосульфиты, двойные 123
 Манганохлорид, трихлорид иода 102
 Манганоцианиды, двойные 107
 Маннит, гидраты окисей щелочно-земельных металлов (продукты внедрения) 197
 Марганец, арсениат, гидроокись марганца (саркинит) 149
 Марганец, карбид 138, 139
 — окись 66
 — пирокатехин 284
 — — трихлорид иода 102
 — три-ацетилацетонат 284
 — трехокись 109
 — фосфат, марганца гидроокись (триплоидит) 149
 Марганца семиокись 109
 Марганца соли, гексагидраты 193
 — додекагидраты 190
 Марказит 136
 Масляная кислота, производные 198, 247
 Меди закись 66
 Меди, калия основной бихромат 203
 Медные кислоты 107
 Медный купорос 194
 Медь, ацетат, аммиак 279

- Медь, виннокислые производные, внутренние комплексные соли 286
 — внутренние комплексные соли 279—292
 — гексасульфид 135
 — гликоколь 279
 — двойные ацетаты 128
 — двойные нитриты 121
 — двойные оксалаты 125
 — двойные сульфиты 123
 — двойные формиаты 128
 — диацетил-ацетонато- 281
 — координационное число 3, 55, 178, 380
 — магнитные моменты ионов 384
 — окиси, температура разложения 66
 — периодаты 113
 — полисульфиды 135
 — роданиды, цианиды металлов 141
 — соединение винной кислоты, внутренние комплексные соли 287
 — сульфат, аммиак 56
 — — глицерин 197
 — — гликоль 196
 — — окись углерода 169
 — теллураг 113
 — триаминопропан 402
 — фторид, основной 158
 Меланохлорид 264, 270
 Меркура-периодат 113
 Меркуроаты (n), ацидо-дициано- 183
 — бромо-диано 141
 — бромо-дициано 141
 — гексахлоро-оксалато-ди- 148
 — дибромо-диано- 141
 — дибромо-дироданато- 141
 — дибромо-роданато- 141
 — диано-дироданато- 141
 — диоксалато- 125
 — дисульфито- 123
 — дисульфо- 134
 — дитиосульфато- 145
 — дихлоро-бромо- 140
 — дихлоро-дибромо- 140
 — дихлоро-диано- 140
 — дихлоро-триано-ди- 140
 — дициано-гидроксо- 152
 — дициано-роданато- 141
 — иодо-дициано- 141
 — октохлоро-три- 104
 — пентанитро- 121
 — пентатиосульфато- 145
 — пентахлоро-ди- 104
 — тетранитро- 121
 — трибромо-диано- 141
 — трихлоро- 100
 — хлоро-декабромо-пента- 140
 — хлоро-дибромо- 140
 — хлоро-диано- 141
 Меркуроаты (n), хлоро-дироданато- 141
 — хлоро-дициано- 141
 — хлоро-тетрабромо-ди- 140
 Меркуробромид (n), бромистый водород 166
 — роданиды 141
 — трифенилметилбромид 100
 Меркуроиодид (n), иодистый водород 106
 Меркурокислоты (n), бромо- 106
 Меркуронитриты (n), двойные 121
 Меркурооксалаты (n), двойные 125
 Меркуропериодат (n) 113
 Меркуророданид (n), роданид, аммония, структурная изомерия 326
 — галогениды металлов 141
 Меркуросульфиты (n), двойные 123
 Меркуротеллулаты (n) 113
 Меркуртиосульфаты, двойные 145
 Меркурофторид (n) 92
 Меркурохлорид (n), бензальдегид 160
 — диметилпирон 160
 — диметилхромон 160
 — пентахлорид фосфора 99
 — тиокарбамид 201
 — триарил-метилхлориды 100
 Меркуроцианид (n), галогениды металлов 141
 Метавольфрамовая кислота 131
 Металлоидов галогениды, галогениды металлов 98, 99
 Металлы, кристаллическое строение 308
 Метан, гексагидрат 172
 — молекула симметрично построенная 436
 Метафосфаты, структурная полимерия 327
 Метафосфимовая кислота, структурная полимерия 327
 Метиламмония иодид, строение 51, 52
 Метилацетофенон, фосфорная кислота 237
 Метилимидо-нитро-дихлоро-этилендиамин-платина 394
 Метиловый спирт, продукты соединения 50, 159, 200, 201, 241
 Метилхлорид, гексагидрат 172
 Метод морфотропических переходов 428
 Миллерит 136
 Минералы, основные 203
 Мирицетин, бромистый водород, оксидная соль 236
 Модель атома Бора 21, 23
 — пирамидальная 412
 — плоскостная 404, 412
 — — рентгенографические данные 413
 — октаэдрическая 404

- Модель, тетраэдрическая 405
 Молекула неполярная 364
 — полярная 364
 Молекулярные решетки 308
 Молибданаты, пентабромо-оксо- 147
 — пентафторо-оксо- 57, 146, 194
 — пентароданато-оксо- 148
 — тетрабромо-оксо- 147
 Молибдаты (молибдонаты) гептахло-
 ро-гексаоксо-три- 147
 — диоксодисульфо- 144
 — дифторо-триоксо- 146
 — пентафторо-оксо- 146
 — тетрасульфо- 134, 144
 — тетрахлоро-диоксо- 147
 — тетрафторо-диоксо- 57, 146, 193, 194
 — трибромо-триоксо- 147
 — триоксо-оксалато- 143
 — триоксо-сульфо- 144
 — трифторо-триоксо- 57
 — хлоро-оксо- 147
 Молибдеаты, гексахлоро- 99
 — октоциано- 56, 107
 — пентахлоро- 99
 — тетрациано-диоксо- 148
 Молибден, гексакарбонил 256
 Молибден, гексафторид (молибдон-
 фторид) 92
 Молибден, карбид 138
 — координационное число 56
 — оксихлорид (хлорид аммония) 145
 — цианиды двойные 108
 — четырехокись, перекись калия, 143,
 — — строение 142
 Молибдена трехокись 109 (гетерополи-
 кислоты) 130—132
 — — аммиак 166
 Молибдено-ванадиево-кремневая кис-
 лота 132
 — -ванадиево-фосфорная кислота 132
 Молибдохлорид, пентахлорид фосфо-
 ра 99
 Молибдиаты, гексациано-оксо-сульфо-
 ди- 148
 — гексациано-трисульфо-ди- 148
 Молибдоаты, октохлоро-три- 274
 — тетрахлоро-тетрабромо-три- 274
 — тетрахлоро-тетраиодо-три- 274
 Молибдобромид (тример) 274
 Молибдохлорид (тример) 100, 104, 274
 — продукты соединения 104, 274
 Моноглицино-диаммин-платосоли 407
 Монометилин 196
 Монохлоргидрин 196
 Мочевина (карбамид), координацион-
 ная емкость 199
 — продукты внедрения 199
 — оксониевые соли 237
 Муравьиная кислота, бромистый маг-
 ний (продукты внедрения) 198, см.
 также формиатосоли
 Мутаротация 350
 Мышьяково - вольфрамовая кислота,
 соли 131
 Мышьяково - молибденовая кислота,
 соли 131
 Мышьяк, пентафторид 92
 — — фторид калия 218
 Мышьяк, трехокись (удвоенная фор-
 мула) 115
 Мышьяк, трехокись, галогениды щел-
 очных металлов 147
 Мышьяк, трехокись, иодид бериллия,
 октогидрат 190
 Мышьяк, трихлорид, ацетилен 170
 Мышьяк трииодид, сера 297
 Надкислоты, см. оксопероксокислоты
 142
 Надхромовая кислота 113
 Напряжений теория 73
 Натрий, галогениды, температура пла-
 вления 93
 — карбид 138
 — ионная рефракция 377
 — нитрат, кристаллическая структура
 306
 — нитраты двойные 199
 — оксалаты двойные 125, 126, 154
 Натрий, перекись, перекиси металлов
 142
 — полигалогениды 102
 — поляризационные свойства 376
 — расщепление элемента 5
 — сплав с цинком 255
 — строение атома 77
 — сульфиты двойные 123, 124
 — теллуриды 113
 — фторид, внедрение в двойные фто-
 риды 218
 — хлорид, трихлорид иода 102
 Натриевые соли, тетрапиридин 184
 — — триакво- 194
 Натроалунит 203
 Нейтроны 4, 26
 Неодим, нитрат, двойные нитраты
 119, 190
 Неон, строение атома, изотопия 7
 Никкелааты, трициано- 107
 Никкелин (красная никкелевая руда)
 136
 Никкелоаты, гексаформиато- 128
 — гексанитро- 121
 — гексароданато- 108
 — диоксалато- 125
 — дисалицилато- 155
 — тетрациано- 107
 Никкель, антимонид 136
 — ацетаты двойные 128

- Никкель, ди-диметилглиоксим 280, 288
 — изотопия 8
 — карбонил 256
 — магнитные моменты ионов 384
- Никель, нитрат, двойные нитраты с редкими землями 119, 190
 — нитриты двойные 121
 — оксалаты двойные 125
 — полигалогениды 102
 — роданиды двойные 108
 — соединения с пирокатехином 284
 — соли, трипиридил, расщепление на оптические антиподы 400
 — соль гидразинкарбоновой кислоты 283
 — сульфиты двойные 123
 — трехокись 109
 — триэтилендиамин 181
 — формиаты двойные 128
 — фторид 92
 — хлорид, иодтрихлорид 102
 — хромфторид, гептагидрат 192
 — цианид, продукты присоединения с органическими компонентами 172
 — цианиды двойные 107
- Никкеля, ванадия двойной фторид, гептагидрат 197
 — закись, температура разложения 65, 66
 — соли, гексагидроксиламин 182
 — — гексакво 191, 193
 — — гексаммин 61, 67
 — — гексафенил гидразин 182
 — — тетраммин 183
 — — тригидразин 181
 — — триглицоль 196
 — — трипропилендиамин 181
 — — трифенантролин 181
- Ниобанаты, оксо-триоксалато- 143
 — — пентабром-оксо- 147
 — — пентахлор-оксо- 147
 — — пентафтор-оксо- 57, 146, 193, 194
 — — тетрабром-оксо- 147
 — — тетрахлор-оксо- 147
- Ниобанфторид (ниобпентафторид) 92
 Ниобеаты, тетрафторо-дигидроксо- 151
 Ниобий, изополикислоты 129
 Ниобий, фториды двойные, продукты внедрения 218
- Нитрамид, соль ртути, структурная изомерия 325
- Нитрат-анион, координационная емкость 59
- Нитрато-акво- гексаммин- ρ -амино-ол-ди-кобальтисоли 268
 — — аквогексаммин - диол - дикобальтисоли 271
 — — соли 261
 — — акво-октаммин- ρ -амино-кобальти-
- Нитрато-акво-тетраммин-кобальтисоли 213
 — — карбонато-тетраммин-платесоли 59, 188
 — — пентаммин-кобальти-сульфат 323, ионизационная метамерия 323
 — — пентаммин-хром-(ириди-) соли 186
 — — фосфато-тетраммин-платина 59
- Нитратосоли, общая характеристика 118
- Нитрато-триаммин-платосоли 188
- Нитраты кислые, щелочных металлов 120
- Нитриды и нитридо-соли 136
- Нитрилы, продукты присоединения 164, 177, 179, 225, 298
- Нитриты двухвалентной платины, восстановление 121
- Нитриты и двойные нитриты, общая характеристика 120
- Нитро-акво-диэтилендиамин-кобальтисоли, зеркальная изомерия 348, 349, 350
- Нитро - акво - тетраммин-кобальтисоли 213, 249
- Нитро-аммин-диэтилендиамин-кобальтисоли, cis-trans-изомерия 333, определение строения 338
- Нитро-аммин-диэтилендиамин-кобальтисоли, зеркальная изомерия 348
- Нитро-гидроксиламин-пиридин-платосоли, 3 стереоизомера 411
- Нитро-ди-диметилглиоксим-аммин-кобальт 162, 164, 289
 — — ди-метилэтилглиоксим-аммин-кобальт 164
 — — ди-диметилглиоксим-пиридин-кобальт 164
 — — оксалато-триаммин-кобальт 163
- Нитрозильные комплексы 258
- Нитрозо-акво-тетраммин-хлорид рутения 249
- Нитрозогуанидин, внутренние комплексные соли 290
- Нитрозо- β -нафтол, внутренние комплексные соли 281
 — — пентаммин-кобальтисоли 186, структурная изомерия 329
 — — фенилгидроксиламин, внутренние комплексные соли 281
- Нитро-пентаммин-кобальти-гексанитро-кобальтиат, строение 137, координационная полимерия 317
 — — пентаммин-кобальти-нитрит 200
 — — пентаммин-кобальтисоли 186, электропроводность 50, 220, солевая изомерия 325
 — — пентаммин-кобальти-сульфат, ионизационная метамерия 324

- Нитро-пентаммин-кобальти - тетрани-
тро-диаммин-кобальтиат, координа-
ционная полимерия 317
- Нитро-пентаммин-хромисоли 186
- Нитросоединения тяжелых металлов
120, 137
- Нитрохлориды двухвалентной плати-
ны, изомерия 421
- электропроводность 421, 422
- слабые соли 422
- Номенклатура соединений первого по-
рядка 86
- соединений высшего порядка 88
- Нонохлоро-диоксо-ди-танталанаты 147
- -тримоллидоаты 274
- Нонофторо - тетраоксо - ди - уранонаты
146
- Окислы двойные 100
- перекиси 114
- простые 108
- полимерные 115
- температуры разложения 66
- Окись углерода
- — гемоглобин 175
- — калий 257
- — хлористая медь 171
- — соли металлов 168
- Оксалато-диаммин-платина 407
- -диэтилендиамин - кобальти-диокса-
лато-этилендиамин-хромат, коор-
динационная изомерия 311
- -диэтилендиамин-кобальтисоли 59,
186, 332, 347, 349
- -диэтилендиамин-хром-диоксалато-
диакво-хромат, координационная
изомерия 312
- -диэтилендиамин-хром-диоксалато-
этилендиамин-кобальтиат, коорди-
национная изомерия 311
- Оксалато - диэтилендиамин - хром-ди-
оксалато-этилендиамин-хромат, ко-
ординационная изомерия 312
- -диэтилендиамин-хромисоли, строе-
ние 187, 339
- -пентаммин-кобальтибромид 323
- -пентаммин-кобальтисоли 59, 186
- Оксалато-радикал, координационная
емкость 58, 59, 124, 127
- -тетраммин - хром - диоксалато-
диаммин-хромат, координационная
изомерия 312
- -тетраммин-кобальтисоли 58, 59, 186
- -тетраммин-хромисоли 157
- Оксалато-соли 124 и дал., 154, 286,
332, 354
- Оксален-диамидоксим-никкеля, вну-
тренняя комплексная соль 281
- Оксиамидины, внутренние комплекс-
ные медные и никкелевые соли
281, 290
- Оксиамидоксимы, внутренние ком-
плексные соли 290
- -о-оксиантрахинон, соль олова (вну-
тренняя комплексная соль) 286
- -о-оксибензофенон, соль олова (вну-
тренняя комплексная соль) 286
- Оксигуанидин, внутренние комплекс-
ные соли 290
- Оксикетоны, внутренние комплексные
соли 286
- Оксикислоты, внутренние комплексные
соли 286
- Оксимы, внутренние комплексные соли
288 и далее
- Оксо-дисульфато-ванадеаты 143
- Оксо-дисульфато-галогеносоли, способ
образования 145
- Оксониевые соли 229 и след.
- — аномальные 231 и след.
- — отношение к аквосоям 238
- — строение 230
- — теория усиления окраски 237
- — обзор 233
- Оксо-пероксо- соединения 142
- -селеносоли 143, 144
- -сульфо-селеносоли 144
- -сульфосоли 144
- -триоксалато-ниобанаты 143
- -триселене-фосфаты 144
- -трисульфо-арсениаты (арсенанаты)
144
- -трисульфо-ванаданаты 144
- -трисульфо-фосфаты 144
- Октаэдрическая конфигурация 428
- модель 60, 127, 287, 302, 330
- теория 60, 127, 302, 330
- Октамин- μ -амино-дикоальтисоли 264
- - μ -амино-ол-дикоальтисоли 261, 266
(сульфат Фортмана)
- - μ -амино- μ -пероксо-кобальти-ко-
бальтисоли 267, 270
- - μ -амино- μ -пероксо-кобальти-ко-
бальте сульфат (сульфат Форт-
мана), 266
- - μ -диамино-дикоальтисоли 268
- - μ -диол-дикоальти-бромид 321
- - μ -диол-дикоальтисоли 265, 271
- Октамин- μ -нитро- μ -амино-дикоаль-
тисоли 266
- - μ -сульфато- μ -амино-дикоальти-
соли 266, 267
- - μ -сульфато- μ -имино-дикоальти-
соли 266
- Октамины солей металлов 56, 70, 180
- Октогидраты солей металлов 190

- Окто-оксо - дисульфо-диселено-триарсениаты 144
 — оксо-триселено-ди-арсениаты 144
 Октохлоро-три-молибдоаты 274
 — триоксо-ди-танталанаты 147
 Октоциано-вольфрамеаты 56, 107
 — вольфрамонаты 56, 107
 — молибдеаты 56, 107
 — тетрасульфо-три-молибденовокислые соли 148
 Олово, амид калия 137
 Олово, ацидо-триалкил-дипиридин- 164
 — гидрат окиси 116
 — гидрат окиси, теория амфотерных соединений 248
 — двухвалентное, двойные оксалаты 125
 Олово диацидо-диалкил-дипиридин 164
 — диацидо-диалкил-дипиридин, пиридин 298
 — кислота 117, 246
 — сернокислое «изотопические изомеры» 15
 — соли, внутренние комплексные соли 286
 — тетрабромид, бромистый водород 106
 — — гидробромид анилина, продукт внедрения соли 219
 — — пиридин 164
 — — тиоэфир 161
 — тетрабromo-дипиридин- 164
 — тетрахлорид, альдегиды, спирты 159, 160
 — — бензаурин 233
 — — гидрохлорид анилина (продукт внедрения соли) 218
 — — кетоны 160
 — — нитрилы 164
 — — о-оксикетоны 286
 — — пентахлорид фосфора 99
 — — пиридин 164
 — — тиоэфир 161
 — трифенил-метилхлорид 100
 — — фуксон 233
 — — хлористый водород 105
 — тетрахлоро-диацетонитрил- 164
 — тетрахлоро-добензонитрил- 164
 — тетрахлоро-дипиридин 164
 — тетрахлоро-дипропионитрил 164
 — тетрахлорид, тетрахлорид серы 99
 — тетрафторид, фториды щелочных металлов (внедрение солей) 218
 — хлориды, свойства 94
 Олова четырехвалентного гидрат окиси, как ангидрокислота 246
 Олова четырехвалентного дигидрат 116, 117
 Олова четырехвалентного окись 109, температура разложения 66
 Оловянные лаки 286
 Ортоводород 26, 390, изомерия типа-425
 Орто-теллуровая кислота 113
 Осмиаты 112
 — пентабromo-нитрозо- 148
 — пентаиодо-нитрозо- 148
 — пентахлоро-нитрило- 57
 — пентахлоро-нитрозо- 148
 Осмиевая кислота, орто- 113
 Осмий, координационное число 56, 92, 98
 — октофторид (осменфторид) 92
 — фториды 373
 Осмия четырехокись (осменоксид) 31, 107
 — — гидроокиси щелочных металлов 115
 Осмоаты, гексациано- 107
 Осмонаты 113
 — дибromo-триоксо- 147
 — динитро-триоксо- 143
 — диоксо-диоксалато- 139, 143
 — диоксо-тетранитро- 143
 — дихлоро-триоксо- 147
 — тетрабromo-диоксо- 147
 — тетранитро-диоксо- 143
 — тетрахлоро-диоксо- 147
 — триоксо-дибromo- 147
 — триоксо-динитро- 143
 — триоксо-оксалато- 143
 Осмоцианид, двойные цианиды 107
 Основания, теория 241 дал., 448
 Основные свойства комплексов 437 и след.
 Основные свойства молекул 445
 Остаточное сродство у координационно-насыщенных соединений 298
 — — у внутренних комплексных солей 281, 298
 Палладеаты, трисульфо- 134
 Палладий, двойные нитриты 121
 — двойные оксалаты 125
 — двойные сульфиты 124
 — двойные цианиды 107
 — двухвалентный, геометрическая изомерия 414
 — — поляризуемость иона 371
 — полисульфид аммония 135
 — — динитрозогуанидин 290
 Палладоаты диоксалато- 125
 — дисалицилато- 155
 — дихлоро-дигидроксо- 151
 — тетранитро- 121
 — тетрароданато- 108
 — тетрасульфито- 124
 — тетрасульфо-три- 134
 — тетрахлоро- 316
 — тетрациано- 107

- Палладозамин бромистый, *cis-trans*-изомерия 415
 — хлористый, *cis-trans*-изомерия 415
 Палладокислоты, дихлоро-дигидроксо-151, 157
 Палладосоли, внутренние комплексные соли 288, 290
 — тетрамин- 183
 — тетра-тиокарбами 201
 Палладохлорид, аммиак 47
 Палладохлорид, дигидрат 151
 — фосфиды и арсениды 167
 Параводород 26, 390
 — изомерия типа- 425
 Пентабromo-нитрозо-осмиаты 148
 — -оксо-молибданаты 147
 — -оксо-ниобанаты 147
 Пента-ванилин-ферриаты 128
 Пента-галогениды 102
 Пента-иодо-нитрозо-осмиаты 148
 Пента-карбонато-тореаты 119
 Пента-карбонил железа 256, 258
 Пента-нитро-меркуроаты (n) 121
 Пента-оксо-дисульфидо-селено-ди-арсениаты 144
 Пента-роданато-оксо-молибданаты 148
 Пента-сульфиды 134
 Пента-сульфо-триселено-ди-арсениаты 144
 Пентафосфонитрилхлорид 327
 Пентафторо-акво-алюминаты 152
 — -акво-ванадиаты 193, 220
 — -акво-манганиаты 151
 — -акво-ферриаты 152
 — -акво-хроматы 151, 192, 193
 — -ванадиаты 192
 — -гидроксо-стибанаты 151
 — -диоксо-титанонаты 146
 — -диоксо-уранонаты 146
 — -оксо-ванаданаты 57, 146
 — -оксо-молибданаты 146, 193, 194
 — -оксо-молибдонаты 146
 — -оксо-ниобанаты 57, 146, 193, 194
 — -хроматы 192
 Пентахлоро-акво-иридиаты 152
 — -акво-родиаты 152
 — -акво-рутениаты, неразъясненная изомерия 359
 — -акво-хроматы 151, электропроводность 359, изомерия 403
 — -аммин-платеаты, электропроводность 221
 — -аммин-иридиат 403
 — -аммин-родиаты 403
 — -ацетонитрил-стибанаты 164
 — -висмутаты 191
 — -гидроксо-вольфраматы 151
 — -гидроксо-иридиаты 152
 — -молибдеаты 99
 — -нитрило-осмонаты 57
 Пентахлоро-нитрозо-осмиаты 148
 — -нитрозо-рутениаты 54
 — -оксо-молибданаты 145
 — -оксо-ниобанаты 147
 — -оксо-танталанаты 147
 — -пиридин-платеаты 316
 — -сульфито-иридиаты 149
 — -титанеаты 99
 Пентациано-акво-ферриаты 152
 — -акво-ферроаты 152
 — -аммин-ферроаты 165
 — -арсенито-ферроаты 148
 — -карбонил-ферроаты 168
 — -нитрозо-ферриаты 54
 — -нитро-ферроаты 148
 — -оксо-молибданаты 148
 — -сульфито- ферроаты 148
 Пентаэритрит, конфигурация 435
 Перегруппировка *cis-trans*-соединений 74
 Перекиси 114, 142
 Переходные ряды от арсениатов к тетрасульфоарсениатам 144
 — — от гексахлороплатекислоты к гексагидроксоплатекислоте 150
 — — от гексаммин-хром-хлорида к гексаакво-хром-хлориду 212
 — — от фосфатов к тетрасульфо-фосфатам 144
 — — от тетрахлоро-диаммин-платины к гексаммин-платехлориду 174
 — — от продуктов присоединения к продуктам внедрения 220 и дал.
 Периодаты 57, 113, 131, 132
 Периодическая система элементов 17, 35
 Пероксо-группа, координационная емкость 57, 141, 142
 Пинакон, комплексные соли 196
 Пиридин, аномальные аммонийные соли 227
 — гидробромид, внедрение в бромосоли 219
 — гидрохлорид, присоединение к комплексным солям 296
 — гидрохлорид, хлористый водород 254
 Пирит 135, кристаллическое строение 306
 Пирокатехин (координационная емкость) 129
 — соли алюминия 129
 — соли железа, внутренние комплексные соли 128, 283
 — соли магния 129
 Пироний, гексахлороплатеат, аномальные оксониевые соли 232
 — тетрахлороауриат, аномальная оксониевая соль 232

- Плавиковый шпат, решетка типа- 426, 429
 — кристаллическая структура 306
 Платеаты 135
 — гексабromo- 47, 190
 — гексагидроксо- 116, 150, 247
 — гексароданато- 108
 — гексасульфо- 134
 — гексахлоро- 47, 99, 105, 116, 150, 185, 190, 221, 278, 307, 312, 316
 — дибromo-тетранитро- 148
 — дибromo-тетрациано- 47, 141
 — дихлоро-тетрабromo- 140
 — дихлоро-тетрагидроксо- 150
 — дихлоро-тетранитро- 148
 — дихлоро-тетрациано- 54, 141
 — пентахлоро-аммин- 54, 221
 — пентахлоро-гидроксо- 150
 — пентахлоро-пиридин- 165, 316
 — тетраиодо-дигидроксо- 150
 — тетрасульфито- 124
 — тетра-хлоро-дибromo- 140
 — тетрахлоро-дигидроксо- 150, 248
 — трихлоро-тригидроксо- 150
 — хлоро-пентагидроксо- 150
 Платебромид, аммиак 163
 — бромистый водород 106
 Платегидроксид, дигидрат 45, 117, 150, 245, 246
 — как ангидрокислота 246
 Платекислоты, гексабromo- 106
 — гексагидроксо- 116, 117, 150, 246
 — гексаиодо- 106
 — гексахлоро- 105, 150, 232
 — тетраиодо-дигидроксо- 150
 — тетрахлоро-дигидроксо- 150, 229, 246
 Платефторид 92
 Платехлорид (как ангидрокислота) 246
 — аммиак (присоединение) 42, 163, 316, 342
 — галогениды щелочных металлов 140
 — дигидрат 150, 229, 246, строение 45
 — нитрилы 164
 — пентахлорид фосфора 99
 — температура разложения 66
 — хлористый водород 105
 Платина, атомная рефракция 383
 Платина, внутренние комплексные соли 284, 288
 — двойные нитриты 121
 — двойные оксалаты 124, 125
 — двойные роданиды 108
 — двойные сульфиты 124
 — двойные цианиды 107
 — двухвалентная, плоскостная конфигурация 408
 — cis -платохлорид 399
 Платина диацидо-диаммин- 162, 163, 175, 316, 343
 — диацидо-карбонил-пиридин- 168
 — диацидо-дипиридин- 163
 — диацидо-тетраммин- 59, 188
 — дихлоро-ди-диметилсульфид- 161, 200
 — дихлоро-ди-карбонил 168
 — дихлоро-этилен-аммин- 169
 — измерение магнитных свойств для определения связи 384
 — координационное число двухвалентной 55, 60, 122, 124, 176, 177, 178
 — координатное число четырехвалентной- 55, 61
 — нитрато-фосфато-тетраммин- 59, 188
 — тетрацидо-диаммин- 162, 163, 316, 342
 — тетрацидо-динитрил- 164
 — тетрацидо-дипиридин- 164
 — хлористая, изомерные производные 405
 — четырехвалентная, изомерные тетраминны 396 и далее
 Платинамминхлорид и платинсеми-диамминхлорид, строение 42, координационная изомерия 316
 Платинохлороводородная кислота 150, 230, строение 44
 Платоаты, динитро-оксалато- 143
 — диоксалато- 124, 125
 — дисульфито- 124
 — дихлоро-ацетилацетонато- 284
 — дихлоро-дисульфито- 149
 — тетрабromo- 132
 — тетранитро- 121, 315
 — тетрароданато- 316
 — тетрасульфито- 124
 — тетрахлоро- 175, 183, 185, 200, 222, 312, 313, 315, 359
 — тетрациано- 107, 316
 — три-амино-пропан 402
 — триацидо-карбонид- 168
 — триацито-этилен- 169, 170
 — трихлоро-аммин- 165, 221, 312, 315
 — трихлоро-гидроксо- 150
 — трихлоро-пиридин- 165
 — трихлоро-сульфито- 149
 — хлоро-дисульфито- 149
 — хлоро-сульфито-аммин-пиридин 165
 Платогоалогениды, продукты присоединения, аллиловый спирт 170
 — — аминосульфоновая кислота (cis-trans-изомерия) 344
 — — аммиак 162, 163, 175, 316, 343
 — — диметилсульфид 200
 — — окись углерода 168

- Платогалогениды пиридин 163
 — — тиоэфир 161, 200, 344
 — — триэтилфосфин (арсин) 166
 — — трихлорид фосфора 62, 167, 275
 — — этилен 170
 Платогалогениды, продукты внедрения, аммиак 175, 176
 — — анилин 176
 — — ацетонитрил, амин 177
 — — гидразин 183
 — — гидроксилламин 177
 — — изонитрилы 179
 — — окись углерода, аммиак 215
 — — тиоамиды 201
 — — тиокарбамид 201, 214
 — — тиоэфир 199, 200
 — — триэтилфосфин (-арсин) 184
 — — эфир фосфористой кислоты, амин 214, 215, 275, 344
 Платогидроксид, тетрамин 176
 — тетра-гидроксилламин 176
 Платодиамины, *cis*-, *trans*-изомерные, молекулярные веса 405
 — доказательства строения 406, 407
 Платозамминхлорид и платосемидиамихлорид, *cis-trans*-изомерия 343, формула строения 60, координационная изомерия 288
 Платокислоты, дихлоро-дигидроксо- 157
 — трихлоро-гидроксо- 150
 Плато-тетрамминсульфат, стерические препятствия 420
 Плато-тетраммин-хлорид 410
 Плато-тетраммин-хромат, стерические препятствия 420
 Плато-тетраммины, устойчивость ядра в зависимости от природы аниона 420
 Платохлорид 411, как ангидрокислота 246
 — дигидрат 157
 — эфир фосфористой кислоты, амин 214
 Плеяда изотопов, определение 7
 Плумбеаты, гексагидроксо- 116, 117
 Плумбегидроксид 246
 Плумбеаты, бромодииодо- 141
 — диiodo-тетрахлоро-ди- 141
 — диоксалато- 125
 — дихлоро-дибромод- 140
 — октороданато 108
 — тетраiodo-бромод-ди- 141
 — тетрахлоро-бромод-ди- 140
 — тринитро- 121
 — трихлоро-дииодо- 141
 — хлоро-дииодо- 141
 — хлоро-тетрабромод-ди- 140
 Плумбогуммит 204
 Плумбокислоты, триiodo- 106
 Плумбо-плумбеоксид 110
 Плумбо-фторид 92
 Побочная валентность, определение 46, 48, 62, 65
 Побочная валентность, теория Коссе-ля 82
 Побочных валентностей число 60
 — — ионогенных, определение 178
 Побочно-валентные кольца 282, 331, 332
 Позитроны 4, 26
 Полевой шпат, кристаллическое строение 307
 Полигалогениды 102
 Полиiodиды 102
 — органических аммониевых оснований 102
 Полимерия, генетическая 328
 — гидратная 319
 — координационная 309
 Поляризационные свойства атомов, ионов и атомных групп 426
 Поляризация, сущность явления 374
 — энергия 375
 Поляризуемость, величина 375
 — кислотных остатков 423
 Полисульфиды 134
 — строение 135
 Полифосфонитрилхлорид 327
 Порядковое число атомов 6, 16
 Празеодим, двойные нитраты 120, 190
 Празеосоли, *cis-trans*-изомерия 333
 Предельные типы простых галогенидов 91
 Принцип Кернера 398
 Принцип Паули 25
 Природа сил комплексообразования 363 и далее
 Пропиламин, аномальные аммониевые соли 227
 Пропиленгликоль, продукты внедрения 196
 Пропилендиамин, образование побочно-валентного кольца 331
 — флавосоли, зеркальная изомерия 351
 Пропиловый спирт, кислоты (оксониевые соли) 234
 Пропионато- соединения хрома 277
 Пропионил-ацетон-диэтилендиамин-кобальтисоли, зеркальная изомерия 348
 Пропионитрил — продукты присоединения 164, 298
 Пространственные формулы, развитие 59
 Протоны 3, 13, 14, 446, 448
 — диффракция 24

- Протоны интерференция 24
 — как составная часть элементов 3
 — магнитный момент 4
 Проута гипотеза 2
 Пурпуреосоли 185
- Радий, разложение 5
 Радиоактивный распад, закономерность 23
 Размыкание этилендиаминового цикла 416
 Рацемизация оптических активных соединений 71
 Реакции замещения, механизм 301
 Реакции вытеснения, механизм 301
 Рекуры хлоридсульфат 207
 — — координационная полимерия 319
 Рефракция ионов 383
 Решетка атомная 429
 — ионная 429
 — координационная 109
 — молекулярная 429
 Роданато - ди - диметилглиоксим-пиридин-кобальт 164
 — -галогеносоли 141
 — -оксалато-триаммин-кобальт 163
 — оксосоли 148
 Роданато - пентаммин - хроми-гексароданато-хромият, изомерия 318
 — пентаммин-хромисоли 186, 220
 — пентаммин - хроми - тетра - роданато-диаммин-хромият, изомерия 318
 Роданатосоли 108
 Роданид серебра, внедрение соли 219
 Родидаты, гексанитро- 54, 121
 — гексахлоро- 298, 317
 — гексахлоро, нитрат аммония 298
 — гексациано- 107
 — пентахлоро-акво- 152
 — трималонато- 127, 347, 354
 — триоксалато- 126, 127, 347, 354
 — трисульфито- 124
 Родий, двойные малонатосоли 127
 — двойные нитриты 121
 — двойные оксалаты 126, 127
 — двойные сульфиты 124
 — двойные цианиды 107
 — координационное число 98, 124
 — хлорид, триаммин, координационная изомерия 317
 Родисоли, акво-пентаммин- 209
 — гексаммин - роди - гексахлоро-родидат, изомерия 317
 — гексаммин-родисоли 61
 — триэтилендиамин-родисоли 347
 — хлоро - пентаммин - роди - гексахлоро-родидат, изомерия 317
 Родохромовые соли 273
 Родосоли, валентная изомерия 357
- Родохромовые соли 263
 Ртуть, галогениды, альдегиды и кетоны 160
 — — галогениды металлов 104, 141
 — — галогеноводороды 105
 — — галогены 102
 — — диэтил - метилсульфонийхлорид 141
 — — гидраты окисей металлов 157
 — — молекулярный вес 100
 — — тиокарбамид 201
 — — тиоэфир 161
 Ртуть, двойные оксалаты 125
 — двойные роданиды, структурная изомерия 326
 — двойные сульфиды 134
 — двойные сульфиты 122, 123
 — двойные тиосульфаты 145
 — дихлоро-дитиокарбамид 201
 — нитрат, основная соль 157
 — периодаты 113
 — роданид аммония, структурная изомерия 326
 — — галогениды металлов 141
 — — тиокарбамид, изомерия 326
 — сплавы 255
 — смешанный элемент 12
 — теллулаты 113
 — хлорид, тиокарбамид 201
 — цианид, как ангидрокислота 246
 — — гидроокиси металлов 141
 — — ртуть, двойные нитраты 121
 — — тиокарбамид, изомерия 314
 Рубидий, амальгама 255
 — бромид, трехокись мышьяка 147
 — галогениды, температура плавления 93
 — дитионат, фтористый водород 147
 Рубидий, нитрат, динитро-тетраммин-кобальти-нитрат (внедрение солей) 296
 — — азотная кислота 120
 — пентасульфид 135
 — полигалогениды 102
 — сульфат, фтористый водород 147
 — теллулат 113
 — фосфат, фтористый водород 147
 — фторид 92
 — хлорид, дихлоротетраоксхромхлорид 296
 Русена соль 279
 Рутенеаты, гексахлоро (неразъясненная изомерия) 359
 Рутенсоли, гидроксо-нитрозо-тетраммин 188, 248
 — нитрозо-акво-тетраммин- 248
 Рутениаты, гексанитро- 121
 — пентахлоро-акво- (неразъясненная изомерия) 359
 — пентахлоро-нитрозо- 54

- Рутений, двойные нитриты 121
 — двойные цианиды 107
 — карбонил 256
 — четырехокись 39, 109
 Рутеноаты, гексациано- 107
- Салицилатосоединения, внутренние комплексные соли 155, 287
- Самарий, двойные нитраты 119, 190
 Самарий, двойные оксалаты 154
 Сантонин, кислоты (оксониевые соли) 232
- Саркинит 149
 Сафлорит 136
 Сванбергит 204
- Свинец, бромид, полибромид калия 104
 — гетерогенные галогениды 140
 — галогениды, актоаммиакаты 56
 — гидроокись, как ангидрокислота 116
 — — дигидрат 116
 — двойные нитриты 121
 — двойные оксалаты 125
 — двойные роданиды 108
 — изотопия 12
 — иодид, иодистый водород 106
 — — полииодид калия 104
 — координационное число 56
 — соли основные 151
 — тетрагидрид 64
 — четырехвалентный гидрат окиси 246
- Связь гетерополярная 76, 363, 364, 365, 385
 — гомеополярная 76, 305
 — ненасыщенная 72
 — непрямая, определение 51, 52
 — — теория Косселя 82
- Селен, гексафторид 92
 — тетрагидрид, галогениды металлов 99
- Селено-арсениаты (арсенанаты) 134
 — — арсениды 134
 — — фосфаты 134
 — — фосфиты 134
 — — станнеаты 134
 — — стибанаты 134
- Сера, гексаммиакат (бимолекулярный) 236
 — Сера, гексафторид 92, 93
 — — двуокись, как ангидрокислота 246
 — — гексагидрат 172
 — — метиловый эфир 326
 — — координационная емкость 57, 135
- Сера, продукты соединения 298
 — — строение атома 77
 — — трехокись 41, 245
 — — молекулярный вес 115
 — — — триметиламин 166
 — — триаммиакат (бимолекулярный)
 — — четыреххлористая, галогениды металлов 98
- Серебро, арсенид, нитрат серебра 254
 Серебро, галогениды, аммиак (валентные изобары) 70
 — — молекулярный вес 100
 — — нитрат серебра 254
 — — тиосульфат аммония 145, 149
 — — триаммин 184
 — — эфир фосфористой кислоты 168
- Серебро, гекса-сульфо-германеат 57, 134
 — — двойные нитриты 121
 — — двойные сульфиты 122, 123
 — — двойные тиосульфаты 145
 — — двойные цианиды 107
 — — двухвалентное 109
 — — дигидроксо-диоксалато-иридиат 153
 — — иодид, иодистый водород 106
 — — хлорид ртути 141
 — — ионная рефракция 377
 — — карбид 138
 — — серебряные соли 254
 — — координационное число 55, 64, 121, 184, 380
 — — нитрат, продукты соединения 157, 161, 182, 184, 215, 218, 254, 293, 305
 — — пентахлоро-гидроксо-иридиат 150, 151
 — — периодат 57, 113
 — — персульфат, пиридин 64
 — — перхлорат, гидрат окиси меди 157
 — — роданид, внедрение солей 215, 219
 — — нитрат серебра 254
 — — теллурад 113
 — — тетраододигидроксо-платеат 150
 — — трихлоро-гидроксо-платеат 150
 — — фосфид, нитрат серебра 254
 — — фторид 92
 — — хлорид, эфир фосфористой кислоты 168
 — — продукты внедрения солей 218, 295
 — — цианид, координационная изомерия 319
 — — нитрат серебра 254
- Серебряно-медный блеск 136
 Серная кислота, оксониевые соли 233, 234, 236, 237
 — — теория 245, 246
- Сернистой кислоты эфиры, структурная изомерия 326
 Сероуглерод, триметиламин 166
- Силикаты, вольфрамсодержащие 131, 132, 345
 — — гексафторо- 47, 193, 194, 207
 — — молибденсодержащие 131, 132
- Силико-12-вольфрамовая кислота 131
 Силико-12-молибденовая кислота 131

- Силиконовые соли, триацетил-ацетонато- 284, 332
- Синтез представлений о гидратации, гидролизе и комплексообразовании 446
- Система, периодическая, элементов 15
- Скато́л, хлористый водород (аномальная аммонийная соль) 227
- Смешанные соли, гетерогенные галогеносоединения 141
- гетерогенные кислородные соединения 142
 - гетерогенные соединения с кислородом, серой и селеном 143
 - из галогенидов и солей кислородных кислот 148
 - из гидроксо- и аммиаксодержащих солей 155
 - из гидроксо- и галогеносолей 150
 - из гидроксо- и комплексных солей кислородных кислот 152
 - оксо- и тиогалогеносоли 145
 - определение 139
- Смешанные элементы 6
- Соединения, амфотерные, теория 247
- бинарные, определение 84
 - двухвалентного палладия, геометрическая изомерия 413
 - двухвалентной платины, оптически деятельные 413
 - высшего порядка 37, строение 38, систематика 85
 - гомеоплярные и гетероплярные 76 и далее
 - комплексные, теория Косселя 80
 - первого порядка 37 и дал., описание типов 89, определение 37, систематика 84, номенклатура 86, стереохимия 424
- Солевая изомерия 324
- Солеобразование, теория аддитивного образования солей 238
- Соли, гидролитическое разложение 250
- кислородных кислот, гетерогенные 143
 - — комплексные 118
 - — — определение 110, 111
 - — — способ образования 112
 - металлов, основные, теория и строение 156
- Соли, продукты внедрения 215, 218, 219, 296, 297
- состояние гидратации 248
 - теория 248
 - типа Магнуса 411
- Соль Жерара 399
- Клеве 397
- Соль 2-го основания Рейзе 405
- Соль Пейроне 399, 405 и ее аналоги 406, 409
- Спирты, присоединение к галогенидам металлов 158, 159, 170, 195
- внедрение в соли магния 195
 - присоединение к кислотам (оксониевые соли) 232, 234
- Сродство, величины, отвечающие проявлению главной и побочной валентности 65
- измерение 65
 - — — определение 27
- Станнеаты, гексамидо- 137
- гексабромо- 97
 - гексагидроксо- 116, 117
 - гексаселено- 134
 - гексасульфо- 134
 - гексафторо- 193, 194
 - гексахлоро- 97, 99, 237
 - пентабромометил- 97
 - пентахлоро- 99, 100
 - пентахлорометил- 97
 - тетрабромодиметил- 97
 - тетрахлорометил- 97
 - тетрасульфо- 134
 - трибромотрифенил- 97
 - трихлоротрифенил- 97
 - трисульфо- 134
- Станнебромид, -хлорид, -иодид, см. тетрабромид, -хлорид, иодид олова
- Станнегидроксид как ангидрокислота 246
- дигидрат 116, 117
- Станнекислота, гексабромо- 106
- гексагидроксо- 116
 - гексахлоро- 105
- Станнеоксид 109, температура разложения 66
- Станноаты, диоксалато- 125
- дихлородибромодиакви- 140
 - тетрабромодиакви- 152
- Станногидроксид теория амфотерных соединений 247
- Станнодвойные оксалаты 125
- Станнокислота, трихлор- 105, 106
- Станнохлорид, бромид аммония 140
- хлористый водород 105
- Стереохимия, классическая 390
- модельная 389
 - новейшее развитие 388
 - рациональная 435
 - рутения 403
 - соединений первого порядка 424
 - — и химич. реактивность 419 и далее
- Стибанагы 190, гексабром- 190, 219
- гексаиодо- 219
 - гексахлоро- 89, 99, 208, 216, 218
 - пентафторгидроксо- 151
 - тетраселено- 134

- Стибанаты, тетрасульфо- 134
 — трисульфо-селено- 144
 Стибиаты, диоксало- 154
 — тетраиодо- 105
 — тетрахло- 105, 106
 — триоксало- 126
 — трихло-бромо- 140
 — трихло-трибромо- 140
 Стибикислота, гептахло-ди- 105
 — тетрахло- 106
 Стрихнин, гексасульфид 135
 Строение плоских молекул 434
 Строение пространственное молекулы 434
 Стронций, бромид, основная соль 157
 — галогениды, гексагидраты 191
 — — октоаммиакаты 56, 180
 — — температура плавления 93
 — гексаммиакат 255
 — двойные нитриты 121
 — двойные сульфиты 123
 — иодид, аммиак 69
 — — двуокись серы 69
 — координационное число 56
 — полигалогениды 101, 102
 — соли, гидразин 182
 — — октогидраты 190
 — сплавы 255
 — хлорид, иодтрихлорид 102
 — — трихлорид висмута, октогидраты 190
 — фторид 92
 Структура правильного октаэдра, рентгенографические данные 404
 Структура, пирамидальная молекулы 434
 — соизмеримая и несоизмеримая 429
 — электронной оболочки 377
 Структурная изомерия 325
 Структурная полимерия 326
 Структурные формулы, историческое развитие 28 и далее
 Сукцинимид медная (никкелевая) соль 137
 Сульфамид и сульфимид - аммоний, структурная полимерия 326
 Сульфатарсениаты 204
 Сульфато - диэтилендиамин - кобальтисоли 187
 Сульфатный остаток, координационная емкость 58, 59, 122
 Сульфато-пентаммин-кобальти-бромид, ионизационная метамерия 322
 Сульфато - пентаммин - кобальти-нитрат, ионизационная метамерия 323
 — -пентаммин-кобальтисоли 59, 186
 — -пентакво-хроми-хлорид 207
 — -пентаммин-хроми-хлорид, ионизационная метамерия 323
 Сульфатосоли, общие сведения 122
 Сульфато-тетраммин-платебромид 323
 — -тетраммин-плате-гидроксид 323
 — -тетраммин-платесоли 59, 188
 Сульфато-тетраммин-платина, циклическое строение 396, 397
 Сульфатфосфаты 204
 Сульфаты, гептагидраты, строение 192
 — основные минералы 204
 — фтористый водород 147
 Сульфимидаммоний и сульфамид, структурная полимерия 326
 Сульфито - диэтилендиамин - кобальти-нитрат, ионизационная метамерия 324
 — — кобальти-соли 187, cis-trans-изомерия 334, 335
 — — -пентаммин-кобальти-соли 186
 Сульфитный остаток, координационная емкость 142, 149
 Сульфитосоли, строение 122, 123
 Сульфо-арсениаты (арсенанаты) 134, 144
 — -арсениаты 134
 — -аурааты 134, 135
 — -вольфраматы (вольфрамонаты) 134
 — -германеаты 134
 — -иридиаты 135
 — -купрааты 135
 — -меркуроаты (n) 134
 — -молибдонаты 134, 144
 — -палладеаты 134, 135
 — -палладоаты 134
 — -платеаты 134, 135
 — -платоаты 134
 — -селеносоли 144
 — -станнеаты 134
 — -стибанаты 134
 — -таллиаты 134
 — -триселено-арсениаты 144
 — -ферриаты 134
 — -фосфаты 134
 — -хромиаты 134
 Сульфониновые основания, теория 244
 Сульфурла хлорид 145
 Сурьма, двойные оксалаты 126, 154
 — координационное число 99, 105, 171, 216, 217
 — пентабромид 219
 — — пиридингидробромид 219
 Сурьма, пентахлорид, ацетон 160
 — — ацетонитрил 164
 — — бензальдегид 160
 — — бензонитрил 164
 — — пентахлорид фосфора 99
 — — пропионитрил 164
 — — тетрахлорид серы 99
 — — тетрахлорид селена 99
 — — хинолингидрохлорид 218
 — — хлористый водород 105

- Сурьма, пентахлорид, хлорное железо 217
 — — хлористый магний 217
 — — хлорный хром 217
 — — эфир 160
 Сурьма, пентафторид 92
 — — фториды щелочных металлов (внедрение солей) 218
 Сурьма пятиокись 109
 Сурьма, трибромид, эфир 159
 — — гидробромид анилина 219
 — — ароматические углеводороды 171
 Сурьма, триодид, иодид аммония 219
 — — гидроиодид анилина 219
 — — бромид калия 105
 — — дифенил 171
 — — сера 297
 Сурьма, трихлорид, ароматические углеводороды 171
 — — бензальдегид 160
 — — бромид калия 140
 — — гидрохлорид хинолина 105
 — — хлорид рубидия 105
 — — хлороводород 105, 106
 Сфера первая, определение 53
 Таллафторид 92
 Таллиаты, гексабromo- 101
 — гексахлоро- 101
 — дисульфо- 134
 — дихлоро-диbromo- 140
 — дихлоро-тетраbromo- 140
 — тетразидо- 136
 Таллиаты, тетрахлоро-диbromo- 141
 — тетрацетато- 128
 — тетрациано- 107
 — трихлородиbromo- 141
 — трихлоро-триbromo- 100, 140
 — хлоро-триbromo- 141
 Таллигалогениды, галогеноводород 105, 141
 — таллагалогениды 100, 140
 Таликислота, дихлоро-диbromo- 141
 — тетраbromo- 106
 — тетрахлоро- 105
 — хлоро-диbromo- 141
 Таллий, гидрат окиси, гидрат окиси алюминия 117
 — двойные азиды 136
 — двойные ацетаты 128
 — двойные оксалаты 154
 — двойные цианиды 107
 — координационное число 61, 98, 99
 — полисульфид 135
 Танталанаты, нонохлоро-диоксо-ди- 147
 — октохлоро-триоксо-ди- 147
 — пентахлоро-оксо- 147
 Тантал, галогениды (многоядерные галогениды) 275
 — изополикислоты 129
 — оксихлорид 147
 — пентафторид (танталанфторид) 92
 — — щелочные фториды (внедрение соли) 218
 Теллулаты (теллуранаты) 113
 — вольфрамсодержащие 131
 — молибденсодержащие 131
 Теллур, гексафторид 92
 Теллур-6-вольфрамовая кислота 131
 Теллур-6-молибденовая кислота 131
 Теллур, тетрабромид, бромистый водород 106
 — тетраиодид, иодистый водород 106
 — тетрахлорид, эфир 159
 — трехокись 109
 Теллуrowая кислота, орто- 113
 — — пентаbromo- 106
 — — пентаиодо- 106
 Тетра-азидо-таллиаты 136
 — -амидо-цинкоаты 137
 — -ацетато-ауриаты 128
 — -ацетато-таллиаты 128
 — -ацидо-дипиридин-платина 163
 — -бифенил-дихлорэтан, четыреххлористый углерод 299
 Тетраbromo-ауриаты 99
 — -бораты 96
 — -висмутиаты 105
 — -гексамин- μ -амино-ди-кобальтисоли 265
 — -диакво-станноаты 152
 — -диаммин-платина 163
 — -диоксо-осмонаты 147
 — -диоксо-уранонаты 89, 147
 — -дипиридин-олово 164
 — -оксо-молибданаты 147
 — -оксо-ниобанаты 147
 — -платоаты 316
 — -таллиаты 100
 — -тримоллибдосоли 274
 Тетра-ванилин-ферри-кислота 128
 — -гваякол-ферри-кислота 128
 — -гидразин-платосоли 183
 — -гидроксиламин-платосоли 176, 183, строение 183
 — — -гидроксоауриаты 118
 — -гидраты, продукты внедрения 194
 — -гидроксиламиновое основание платины 411
 — -глицино-платоаты 409
 — -диметилсульфид-плато-тетра-хлоро-платоат 200
 Тетраиодо-арсениты 105
 — -висмутиаты 105
 — -диаммин-платина 163
 — -дигидроксо-платеаты 150
 — -дипиридин-олово, пиридин 299

- Тетранодо-стибиаты 105
 Тетраиодэтилен, сера 311
 Тетракарбонил кобальта (никкеля) 256
 Тетраксантогенамид-платосоли 201
 Тетраметафосфимовая кислота, структурная полимерия 328
 Тетраметиламмоний, хлорид, хлористый водород 254
 Тетраметилметан, пространственная конфигурация 435
 Тетраметокси-антрахинон, галогениды цинка (оксониевые соли) 236
 Тетрамин-ауриолы 184
 — кадмиевые соли 183
 — купросоли (n) 183, строение 178
 — купро-тетрахлоро-платоат, координационная изомерия 311
 — литиевые соли 184
 — никкелевые соли 183
 — палладосоли 183
 — плато-гексахлоро-платеат, координационная изомерия 313
 — плато-гидроксид 176
 — платосоли 175, 183, 410, строение 176
 — плато-тетрабromo-платоат, координационная полимерия 316
 — плато-тетранитроплатоат 316
 — плато-тетрахлоро-купроат (n) координационная изомерия 311
 — плато-тетрахлоро-платоат 175, координационная изомерия 312, 315, неразъясненная изомерия 359
 — плато-тетрахлоро-цинкоат, координационная изомерия 311
 — плато-трихлоро-аммин-платоат, координационная изомерия 312, 315
 Тетрамин-плато-хлорид 175, электропроводность 221, хлорид основания Рейзе 443
 — цинковые соли 183
 — цинк-тетрахлоро-платоат, координационная изомерия 311
 — этилендиамин-платесоли 349
 — 2-х валентной платины, обращенный ряд 69
 Тетрамолибденовая кислота 131
 Тетранитратодиаммин-платина 163
 — нитро-диаммин-кобальтиаты 54, 165, 220, 221, 312, 315, 320
 — нитро-диаммин-платина 163
 — нитро-диаммин-хроматы 297
 — нитро-меркуроаты (n) 121
 — нитро-палладоаты 121
 — нитро-платоаты 121, 316
 Тетра - оксалато - диол - дихромияты 153, 278, 340
 — оксалато-тореаты 124
 Тетра-оксалато-уранеаты 124
 — оксалато-цирконеаты 124
 — оксо-трисульфато-уранонаты 143
 — оксо - трисульфо - селено - ди - арсениаты (арсенанаты) 144
 Тетра-пиридин-калиевые соли 184
 Тетра-пиридин-натриевые соли 184
 — пиридин - плато - гексахлоро - платоат, координационная изомерия 313
 — пиридин-плато-роданид 184
 — пиридин-платосоли 183
 — пиридин-персульфат серебра 64
 Тетра - роданато - диаммин - хромияты 54, 165, 220, 318
 — дипиридин-хроматы 165, 184
 — оксо-ванадеаты 148
 — платоаты 316
 Тетра-селено-стибанаты 134
 — сукцинимид-купроаты (n) 137
 — сульфито-ауриаты 123
 — кадмоаты 123
 — никкелоаты 123
 — палладоаты 123
 — платоаты 123
 — цинкоаты 123
 Тетра-сульфо-арсениаты 134, 144
 — сульфо-вольфрамонаты 134
 — сульфо-диарсениты 134
 — сульфо-ди-ферриаты 134
 — сульфо-ди-хроматы 134
 — сульфо-купрааты 135
 — сульфо-молибдонаты 134, 144
 — сульфо-стanneаты 134
 — сульфо-трипалладоаты 134
 — сульфо-ферриаты 134
 — сульфо-фосфаты 134, 144
 — тиацетамид-платосоли (продукты внедрения) 201
 Тетра-толуидин-серебряные соли 184
 — фенил-дихлорэтан, хлороформ 299, четыреххлористый углерод 299
 — фосфонитрихлорид 327
 — фталимид-купроаты (n) 137
 Тетрафторо-диакво-ванадиаты 220
 — диакво-кобальтоаты 54, 151
 — дигидроксо-ванадеаты 151, 193
 Тетрафторо-дигидроксо-шнобеаты 151
 — диоксо-ванаданаты 57, 146
 — диоксо-вольфрамонаты 57, 146, 194
 — диоксо-молибдонаты 57, 146, 193, 194
 — диоксо-титаноаты 146
 — оксо-ванадеаты 192
 Тетрахлоро-алюминаты 99
 — ауриаты 80, 99, 118, 190, 232, 237
 — ауриксилота, диметилхромон 232
 — мочевины 237
 — пирон 232

- Тетрахлоро-бромо-ди-плумбоаты 140
 — висмутаты 105
 — гексамин- μ -амино-ди-кобальтисо-
ли 264
 — диакво-купроаты (n) 195
 — диамин-платина 54, 162, 163, 446,
строение 42, электропроводность
50, 221, координационная полиме-
рия 316, cis-trans-изомерия 342, 398
 — диамин-платина, trans (соль Же-
рара) 399
 — диацетонитрил-олово 164
 — диацетонитрил-титан 164
 — дибензонитрил-платина 164
 — дибензонитрил-титан 164
 — дибензонитрил-олово- 164
 — дибромо-платеаты 140
 — дибромо-таллиаты 140
 — дигидроксо-платеаты 150, 232, 248
 — дигидроксо - платекислота 446,
строение 150, 229, 245
 — диниодо-плумбоаты 141
 — динитро-иридиаты 148
 — диоксо-молибдонаты 147
 — диоксо-осмонаты 147
 — диоксо-уранонаты 147
 — дипиридиновые соединения четы-
рехвалентного иридия 391
 — — — трехвалентного иридия 391
 — дипиридин-родиаты 403
 — дипропионитрилплатина 164
 — дипропионитрилтитан 164
 — дипропионитрилолово 164
 — иодиаты 99
 — кадмиевая кислота 105
 — купроаты (n) 311
 — медная кислота 105
 — меркурокислота (n) 105
 — оксо-ванадеаты 147
 — оксо-ниобанаты 147
 — оксо-хроманаты 147
 — палладоаты 147
 — платоат калия 406, 407
 — платоаты 183, 185, 200, 221, 311,
312, 313, 315, 316, 359
 — стибиаты 105
 Тетрацхиано-сульфито-иридиаты 149
 — тетрабромо-тримоллибдонаты 274
 — тетраиодо-тримоллибдонаты 274
 — тримоллибдосоли 274
 — ферриаты 99
 — феррикислота 105
 — хромиаты 99
 — цинкоаты 311
 Тетрациано-ауриаты 107
 — гептаоксо-ди-ванаданаты 148
 — диамин-платина 54
 — диоксо-молибдеаты 148
 — кадмоаты 107
 Тетрациано-купроаты 107
 — палладоаты 107
 — платоаты 107, 316
 — таллиаты 107
 — циано-оксо-ванадеаты 148
 — цинкаты 107
 Тетра-эугенолферрикислота 128
 Тетраэтилендиамин- μ -амино- μ -нитро-
-дикоальтисоли, зеркальная изо-
мерия 348, 352, 355, 356
 Тетраэтилендиамин- μ -амино-ол-дико-
альтисоли 268, зеркальная изоме-
рия 348, 352, 355, 356
 Тетраэтилендиамин- μ -амино- μ -пер-
оксо-кобальти-кобальтесоли, 267,
зеркальная изомерия 348, 352, 355,
356, валентная изомерия 357
 Тетраэтилендиамин- μ -амино- μ -суль-
фато-ди-кобальтисоли 268, зер-
кальная изомерия 348
 Тетраэтилендиамин- μ -аммоний- μ -пер-
оксо-кобальти-кобальтесоли 267,
валентная изомерия 357, зеркаль-
ная изомерия 348
 Тетраэтилендиамин - диол - ди-ко-
альтисоли 265, 334,
 Тетраэтилендиамин - диол - дихроми-
соли 262, 263, 266, 339
 Тетра-этилендиамин- μ -имино- μ -пер-
оксо-кобальти-кобальтесоли 267,
— этилстибоний-иодид, хлорид вис-
мута 141
 — этилфосфоний иодид, хлорид вис-
мута 141
 Тиоацетамид, соли металлов (про-
дукты внедрения) 200
 Тиокарбамид (тиомочевина), купрахло-
рид, 55, 178, 222
 — кобальтороданид 326
 — галогениды металлов 201
 — меркуророданид (n) 326
 — меркуроцианид (n) 314
 — роданид цинка 326
 Тиомочевинная реакция Н. С. Курна-
кова 412
 Тиомочевинные соединения иридия
202
 — — осмия 202
 — — родия 202
 Тиосульфато-аргентааты 145
 — диэтилендиамин-кобальтисоли 187
 Тиосульфаты, строение 144, 145
 Тиотриазилловые соли 279
 Тиофен, цианид никкеля 172
 Тиоэфиры, соли металлов (продукты
присоединения) 161
 — соли металлов (продукты внедре-
ния) 200
 Титан-12-молибденовая кислота 131

- Титан, перекиси 143
 — соединения, карбамид 199
 — тетрахлоро-диацетонитрил- 164
 — тетрахлоро-дибензонитрил- 164
 — тетрахлоро-дипропионитрил- 164
 — трехокись, строение 142
 Титанеаты, гексахлоро- 99
 — гекса-фторо- 193, 194
 — молибденсодержащие 131
 — пентахлоро- 99
 — пентафторо-пероксо- 146
 — тетрафторо-пероксо- 146
 Титанефторид 92
 — фториды щелочных металлов (внедрение солей) 218
 Титанехлорид, гидрохлорид анилина (внедрение соли) 218
 — нитрилы 164
 — пентахлорид фосфора 99
 — свойства 94
 — тиоэфир 161
 Титанихлорид, свойства 94
 Титанониевые соли, триацетилацетонато- 285, 332
 Толуидин, нитрат серебра (продукты внедрения) 184
 Толуол, тригалогениды сурьмы 171
 Тораты, гексасульф- 122
 — пентакарбонато- 119
 — тетраоксалато- 124
 — тетрасульфато- 122
 Торефторид (четырефтористый торий) 92
 Торехлорид (четырехлористый торий, хлорид цезия) 218 (продукты внедрения) 218
 Торий, координационное число 124
 — двойные карбонаты 119
 — двойные оксалаты 124
 — распад 5
 Тория, калия двойной сульфат 122
 Трансвлияние, как поляризационный эффект 381
 — закономерность 421 и далее
 Триакво-литиевые соли 195
 — - натриевые соли 194
 — - триаммин-кобальти-соли 211, 271
 — - триаммин-хром-хлорид 211, 212
 Триаланин-кобальт, внутренняя комплексная соль 287, cis-trans- 401
 Триамино-пропан 401
 — трипропиламин 402
 — триэтиламин-платохлорид 414
 Триаммин-аурагалогениды 184
 — -галогениды серебра 55, 184
 — -купрагалогениды 179
 — -литиевые соли 184
 — -платохлорид 175
 — -сера (бимолекулярная) 256
 Триаммины двухвалентной платины 423
 Триарилметилгалогениды, галогениды металлов 100
 Триацетилацетонато-кобальтоаты 285
 Триацетилацетонато-силиконовые соли 284, 285, 332
 Триацетилацетонато-хром (Co, Mn, Fe, Al, Y, La) 284, 285, 298
 Триацидо-метил-дипиридиновое 166
 Триацидо-триамминплатесоли 189
 Трибензкатаехинато-соединения алюминия, расщепление на оптические антиподы 400
 Трибромацетальдегид, бромистый водород 235
 Трибromo-динодо- меркуроаты 141
 — -карбонил-платоаты 168
 — -триоксо-молибдонаты 147
 — -уксусная кислота, диметилхромон (аномальная оксониевая соль) 232
 Трибромэтилен-платоаты 169
 Тригидразиновые соли металлов 182
 Тригидраты, соли металлов, полные продукты внедрения 194
 Тригидроксиламин - аммин - плато-соли 183
 Тригидроксо - акво - дипиридин - хром 239, 240
 Тригидроксо - пентацетато - трихромисоли 277
 Тригидроксо - тринитро - кобальтиаты 152
 Тригликоколь-кобальт 287, cis-trans-изомерия 338
 Тригликоколь-кобальтисоли 309
 Тридипиридил-феррисоли 181
 — -никкелосоли 181
 — -цинковые соли 400
 — -ферросоли 61, 64, 181, 347, 353, зеркальная изомерия 347, 353
 Триинодо-карбонил-платоаты 168
 Триинодо - метил - дипиридин - олово, пиридин 298
 Триинодо-триамминродий 403
 Трималонато-родиаты 127, 354, зеркальная изомерия 347, 354
 — -ферриаты 127
 — -хроматы 127, зеркальная изомерия 347, 353
 Триметафосфаты, структурная полимерия 327
 Триметафосфимовая кислота, структурная полимерия 328
 Триметиламин, продукты присоединения 166, 257
 Триметилбор, аммиак 61, 165
 Триметилендиамин, образование по бо́чно валентного кольца 331

- Тринитро - аммин - этилендиамин-
-кобальт 163
— плумбоаты 121
— стронций-аты 121
— триаммин-иридий 162, 163
— триаммин-кобальт 162, 163, строе-
ние 48, электропроводность 220,
221, координационная полимерия
317
— тригидроксо-кобальтиаты 152, cis-
trans-изомерия 338
- Триоксалато-алюминаты 126, расще-
пление на оптические антиподы 400
— ванадиаты 126
— висмутаты 126
— иридиаты 126, зеркальная изоме-
рия 347, 354
— кобальтиаты 126, 127, 311, 347
— манганиаты 126
— родиаты 127, зеркальная изоме-
рия 347, 374
— рутениат калия 403
— стиббаты 126
— ферриаты 126, 127, 347, 354
— хромиат калия 126, 286, 310, 311,
347, 353
- Триоксо-динитро-осмонаты 143
— дисульфато-ди-цирконеаты 143
— оксалато-молибдонаты 143
— оксалато-осмонаты 143
— сульфо-арсениаты (арсенанаты) 144
— сульфо-молибдонаты 144
— сульфо-фосфаты 144
— трисульфо - диселено - ди - ар-
сениаты 144
- Трипиридин-нитрат серебра 184
Трипиридин-купрахлорид 184
Трипирокатехин-алюминаты 129
— ферриаты 128, 283
Триплит 149
Триплоидит 149
Трипропилендиамин - хроми - гекса -
-циано-кобальтиат, координацион-
ная изомерия 310
Трипропилендиамин-хромисоли 181
— хроми - триоксалато - кобальтиат,
координационная изомерия 311
— кобальти-гекса-циано-хромиат, ко-
ординационная изомерия 310
— кобальтисоли 181
— кобальти - триоксалато - хромиат,
координационная изомерия 311
— никкель-галогениды 181, 300
- Трироданато-акво-диаммин-хром, ги-
драт 155
— гидроксо-диаммин-хроматы 155
— карбонил-платоаты 168
— триаммин-хром 220, координацион-
ная изомерия 318
- Трисалицилато-ферриаты 287
- Триселено-арсениаты 134
— фосфиты 134
Трисульфито-иридиаты 124
— кобальтиаты 124
— родиаты 124
Трисульфо-арсениаты 134
— гепта-нитрозо-тетраферриаты 279
— палладеаты 134
— пентаселено-арсениаты (арсенанаты)
144
— селено-арсениаты (арсенанаты) 144
— селено-стибанаты 144
— станнеаты 134
Тритиокарбамид-купрасоли 55, 201, 223
Тритиосульфато-висмутаты 145
Тритриметилендиамин - кобальтисоли,
зеркальная изомерия 348, 349
Трифенантролин-кобальтисоли 181
— никкелевые соли 181
— феррисоли 181
— ферросоли 64, 181
— цинковые соли 400
Трифенилгалогениды олова, галоге-
ниды металлов 97
— пиридин 61, 164
Трифенилметан, трихлорид сурьмы
171
Трифенилметил, бромид, меркуробро-
мид 100
— хлорид, галогениды металлов 100
— — четыреххлористый углерод 299
Трифенилхлорметан, четыреххлори-
стый углерод 299
Трифосфонитрихлорид 327
Трифторо-аммин-бор 163
— ацетонитрилбор 164
— диакво-ферроаты 151
— дигидроксо-оксо-ванаданаты 193
— диоксо-ванаданаты, гептагидраты
192
— диоксо-уранонаты 146
— триакво-ванадий 221
— — триакво-хром, координационная
полимерия 319
— триоксо-вольфрамонаты 57
— триоксомолибдонаты 57
Трихлорацетальдегид, кислоты (оксо-
ниевые соли) 235
Трихлоро-ацетонитрил-золото 164
— акво-дипиридин-хром, гидратная
изомерия 321
— акво-купрокислота (n) 107
— аммин-платоаты 165, 312, 315,
электропроводность 221
— аргентааты 89
— бромо-ауриаты 140
— бромо-стиббаты 140

- Трихлоро-бромо-талликислота 141
 — гидроксо-гексаммин- μ -пероксо-ко-
 бальти-кобальтесолы 265
 — гидроксо-платоикислота 150
 — дибромо-меркуроаты 140
 — диiodo-платибаты 141
 — диоксо-ванаданаты 147
 — дисульфито-иридиаты 149
 — купрааты 195, 222
 — карбонил-платоаты 168
 — пиридин-платоаты 165
 — сульфито-платоаты 149
 — триаквохром 220
 — — хлорид пиридиния 296
 — триаммин-кобальт 162, 271
 — триаммин-платехлорид, электро-
 проводность 50, 221
 — триамминродий 403
 — трибромо-стибаты 140
 — трибромо-таллиаты 140
 — трипиридин-хром 48, 163
 — — нитрилы 176, 298
 — этилен-иридоаты 70
 — этилен-платоаты 69
 Трихлоруксусная кислота, уксусно-
 этиловый эфир 237
 — эфир коричной кислоты 237
 Трициано - диоксо - пероксо - хро-
 монаты 57, 142
 — купрааты 107
 — никкелоаты 107
 — роданато-купрааты 141
 — цинкоаты 107
 Триэтил-амминбор 163
 — арсин, галогениды металлов 167,
 184
 Триэтилендиамин-кадмиевые соли 61,
 182
 Триэтилендиамин - кобальти - бромид,
 оптически деятельные рацематы 395
 — кобальти-гекса-циано-хромат, ко-
 ординационная изомерия 310
 — кобальти-гидроксид 181
 — кобальтисоли 61, 181, 300, зеркаль-
 ная изомерия 347, 349, 356
 — кобальти-три-оксалатохромат, ко-
 ординационная изомерия 311
 — кобальтисоли 181
 — купросоли (n) 182, 300
 — магниевые соли 182
 — никкель-гидроксид 181
 — никелевые соли 181, 300
 — родий-бромид, оптически деятель-
 ные рацематы 395
 — родисоли, зеркальная изомерия
 347, 354, 357
 — хром-гекса-роданато-хромат, ко-
 ординационная полимерия 318
 — хром-гекса-циано-кобальтиат, ко-
 ординационная изомерия 310
 Триэтилендиамин хромовые соли 61,
 181, зеркальная изомерия 347, 353,
 356
 — хром-триоксалато-кобальтиат, ко-
 ординационная изомерия 311
 — хром-триоксалато-хромат, коор-
 динационная изомерия 310, 312
 — цинковые соли 61, 182, 404
 Триэтилфосфин, галогениды металлов
 167, 184
 Углеводороды, алифатические, про-
 дукты присоединения 169, 170
 — ароматические, продукты присо-
 единения 171, 172
 Углерод, координационное число 55, 59
 — многоядерные галогениды 94
 — оксихлорид 145
 — постоянная валентность 32
 — сульфохлорид 145
 — четырехфтористый 92
 — четыреххлористый, продукты при-
 соединения 299
 Уксусная кислота, галогениды магния
 (продукты внедрения) 198
 — — см. также ацетато-соли
 Уксусно-кислый сложный эфир, бром
 257
 — — бромистый водород 237
 — — иодид магния (продукт внедре-
 ния) 198
 — — трихлоруксусная кислота 237
 Уксусный ангидрид, бромид магния
 198
 Уравнение Шредингера 24, 25
 Уран, гексафторид 92
 — координационное число 124
 Уран, пентахлорид, пентахлорид фос-
 фора 99
 — распад 5
 — свинец урановый 5
 Уран, четырехокись, перекиси 143
 Уранаты, гексахлоро- 99
 Уранил, бромид, галогениды метал-
 лов 147
 Уранил, хлорид, диметилхромон 160
 — — галогениды металлов 147
 — — эфир 159
 Уранаты, гептафторо-тетраоксо-ди-
 146
 — диоксо-дисульфато- 143
 — диоксо-трисульфато- 143
 — монофторо-тетраоксо-ди- 146
 — пентафторо-диоксо- 146
 — тетрабромо-диоксо- 89, 147
 — тетраоксалато- 124
 — тетраоксо-трисульфато-ди- 143
 — трифторо-диоксо- 146
 — тетрахлоро-диоксо- 147
 Уретан, продукты внедрения 199

- Фазовая волна 24, 25
 Факторы, определяющие кислотность комплексных ионов 442, 446, 447
 Фенантренхинон, кислоты (оксониевые соли) 236
 Фенантролин, соли металлов (образование побочно-валентного кольца) 332
 Фенилгидразин, координационная емкость 182
 — иодид никкеля 182
 Фенилферроцианистоводородная кислота 225
 Фенол, цианид никкеля 172
 — кислоты (оксониевые соли) 234
 Фенолатосоли 128, 283, строение 129
 Ферриаты, диоксалато- 154
 — дипирокатехин- 128, 283
 — дисалицилато- 287
 — гексароданато- 108
 — гексафторо- 54
 — гексаформiato- 128
 — гексациано- 54, 89, 107
 — молибденсодержащие 131
 — пентаваниллин 128
 — пентафторо-акво- 151
 — пентациано-акво- 152
 — пентациано-нитрозо 54
 — тетрагваякол- 128
 — тетрасульфо- 134
 — тетрахло- 99, 100, 105
 — трималонато- 127
 — триоксалато- 126, 347, 354
 — трипирокатехин 128, 283
 — трисалицилато- 287
 Ферри-двойные малонаты 127
 Ферри-двойные оксалаты 125, 127, 154, 354
 Ферри-двойные роданиды 108
 Ферри-двойные фенолаты 128
 Ферри-двойные цианиды 107
 Феррикслоа, ваниллин 128
 — пентаваниллин 128
 — тетраэугенол 128
 Феррисоли, гексакарбамид 199
 Ферри-ферро-двойные галогениды 100
 Феррифторид 92
 Феррифосфат, феррофторид (триплит) 149
 Феррихлорид, гексагидрат 191
 — молекулярный вес 100, 274
 — пентахлорид серы 99
 — пентахлорид сурьмы 217
 — пентахлорид фосфора 99
 — триарилметилхлорид 100
 — хлористый водород 105
 Феррицианид калия, изомерия 358
 Ферроаты, гексанитро- 120
 — гексароданато 108
 Ферроаты гексациано- 54 107
 — диоксалато- 125
 — дисульфито- 123
 — пентациано-акво- 152
 — пентациано-аммин- 165
 — пентациано-арсенито- 148
 — пентациано-карбонил 168
 — пентациано-нитро- 148
 Ферроаты, пентациано-сульфито- 148
 — трифторо-диаксо- 151
 Ферробромид, этилен 170
 Ферро-двойные нитриты 121
 — — оксалаты 125
 — — роданиды 108
 — — сульфиты 123
 — — цианиды 107
 Ферро-иодид-аммиак 66
 Ферроикслоа, гекса-циано 230
 — — аномальные оксониевые соли 232
 Ферророданид, пиридин 342
 Ферросоли, α -дипиридил 61, 64, 181, 347, 353
 — додекагидраты 56
 — изонитрилы 179, 225
 — о-фенантролин 64, 181
 Ферро-ферриоксид 110
 Ферро-фторид, ферри-фосфат 149
 Феррохлорид, этилен 170
 Ферроцианид калия, изомерия 358
 Ферроцианисто-водородная кислота 230
 — спирт 232
 Физетин, серная кислота 236
 Флавосоли (определение строения) 336
 — этилендиамин - пропилендиамин - содержащие, зеркальная изомерия 351
 Флоренсит 204
 Формиатосоли 128, 276
 Фортмана сульфат 261, 266
 Фосген 145
 Фосфатапатиты 205
 Фосфатный остаток, координационная емкость 53
 Фосфаты (основные минералы) 204
 — ванадийсодержащие 132
 — вольфрамсодержащие 131, 346
 — диоксо-ди-сульфо- 144
 — молибденсодержащие 131, 132
 — оксотриселено- 144
 — оксотрисульфо- 144
 — тетрасульфо- 132, 144
 — триоксоульфо- 144
 — фтористый водород 147
 Фосфиды 136
 Фосфин, окись 177
 — платосоединения, изомерия 344
 Фосфины, продукты соединения с солями металлов 167, 184
 Фосфониевые основания, теория 244

- Фосфонитрилхлориды, полимерия 327
 Фосфор-12-ванадиевая кислота 132
 — -12-вольфрамовая кислота 131
 — — формула строения 346
 — -12-молибденовая кислота 131
 — — оксониевые соли 230
 — молибден-ванадиевая кислота 132
 — оксихлорид 145
 — пентабромид, бром 102
 — пентафторид 92
 — пентахлорид, монохлорид иода 102
 — галогениды металлов 102
 — строение атома 76, координационная емкость 177
 — трихлорид, галогениды металлов 107
 — платохлорид 275
 — — строение 62
 Фталевая кислота, кислоты (оксониевые соли) 237
 Фталимид, медная соль, комплексные соли 137
 Фтор, поляризационные свойства 376
 Фториды, внедрение в двойные фториды 218
 — кислые, строение 253
 — предельные типы 89, 90
 Фтористый водород, молекулярный вес 253
 — — ацетанилид 237
 — — фосфаты, сульфаты, дитионаты 147
 Фторо-акво-кислоты металлов 151
 Фторо-гидроксо-кислоты металлов 151
 Фторония соли 233
 Фторо-оксо-соли металлов 146
 — пентакво - алюминий - гексафторо-стибанат 207
 — пентакво-хром-гекса - фторо - силикат 207
 — триоксо-хромонаты 146
 Фуксон, серная кислота 233
 — тетрахлорид олова 233
 Фурфурол, цианид никкеля, аммиак 172
 Фузкокобальтиак 273
 Халькон, тетрахлорид олова 160
 Химическая связь, формы 363
 Хиолиний, бромид, пентабромид сурьмы (внедрение солей) 219
 — хлорид, пентахлорид сурьмы 218
 — — кислый хлорид 254
 — соли 299, валентная изомерия 358
 Хлоантит 136
 Хлор, гексагидрат 172
 — изотопия 7
 — ионная рефракция 383
 — молекулярная рефракция 383
 Хлор, поляризационные свойства 376
 — семиокись 40
 — строение атома 76
 Хлораль, оксониевые соли 235
 Хлорид 1-го основания Рейзе 409
 — 2-го основания Рейзе 405, 406, 409
 — Пейроне 406
 Хлористый водород
 — — альдегиды 235
 — — амиды кислот 237
 — — амины 227, 228
 — — ацетамид 237
 — — бимолекулярная форма 100, 253
 — — галогениды металлов 106
 — — дигидрат 106, 230
 — — дульцит 234
 — — карбамид 237
 — — лугеолин 236
 — — присоединение к комплексным солям 295
 — — спирты 234
 — — теория кислот 238
 — — хлорид пиридония 254
 — — хлорид хиолиния 254
 — — эфир 235
 Хлористый цезий, решетка типа 426
 — — гидраты (оксониевые соли) 229
 — — дианизальацетон 236
 — — дибензальацетон 236
 — — дибензальацетон 236
 — — дициннамилден-ацетон 236
 — — фенантренхинон 226
 Хлоро - акво - диэтилендиамин - кобальтисоли, зеркальная изомерия 348
 Хлоро-акво-октамин - μ -амино-дико-бальтисоли 264
 Хлоро - акво - тетрамин - кобальтисоли 213, гидратная изомерия 321, ионизационная метамерия 321
 Хлоро - акво - тетрамин - хромисоли 213
 Хлоро-алюминаты 99, 100
 Хлоро - амидо - тетрамин - плато - хлорид 438
 Хлоро - аммин - диэтилендиамин - кобальтисоли, cis-trans-изомерия, (определение конфигурации) 333, зеркальная изомерия 347, 348, 352, взаимодействие с нитратом серебра (механизм реакций) 303
 Хлоро-ауриаты 80, 81, 99
 Хлоро - бромо - акво - аммин - этилендиамин-кобальтисоли 214
 Хлоро - бромо - акво - триаммин - кобальтбромид 214, моногидрат (гидратная изомерия) 321
 Хлоро - бромо - диэтилендиамин - кобальтисоли, cis-trans-изомерия 333, зеркальная изомерия 348, 349

- Хлоро - бромо - тетрамин - платесоли 188
- Хлоро - гидроксо - тетрамин - платесульфат 188, ионизационная метамерия 323
- Хлоро - диакво - аммин - этилендиамин-кобальтисоли 213
- Хлоро - диакво - триаммин - кобальтисоли 213
- бромид, гидратная изомерия 321
- Хлоро-дибромо-меркуроаты 140
- Хлоро - ди - диметилглиоксим - аммин-кобальт 162, 164, 289
- ди - диметилглиоксим - хиолин-кобальт 164
- ди - диметилглиоксим - хиолин-кобальт 164
- ди-иодо-меркуроаты 141
- ди-иодо-плюмбоаты 141
- диороданато-меркуроаты 141
- дисульфито-платоаты 149
- дитиокарбамид меди 222
- ферриаты 99
- Хлоро-дициано-меркуроаты 141
- Хлоро - изороданато - диэтилендиамин - кобальти - бромкамфесульфонат 355
- изороданато - диэтилендиамин - кобальтинитрат, нитрат серебра 295
- Хлоро - изороданато - диэтилендиамин-кобальтисоли, *cis-trans*-изомерия 333, зеркальная изомерия 348, 349, 350, 355, 356, определение конфигурации 336
- Хлоро-изороданато-октамин- μ -аммино-дикобальтисоли 264
- Хлоро-иодааты 99
- иодо-тетрамин-платесоли 188
- меркуроаты 99
- молибдеаты 99
- нитрато-тетрамин-платесоли 188
- нитро - диэтилендиамин - кобальтисоли, *cis-trans*-изомерия 333, ионизационная метамерия 323, определение конфигурации 336, зеркальная изомерия, мутаротация 348, 349, 356
- нитро - тетрамин - кобальти - хлорид 249, ионизационная метамерия 323
- нитро - тетрамин - плате - хлорид 398
- карбонил - диамин - платохлорид 215
- карбонато - тетрамин - платесоли 188
- Хлорокислоты, сводка 105
- Хлорония соли 253
- Хлоро-оксо-ванаданаты 147
- оксо-ванадеаты 147
- оксо-молибданаты 147
- оксо-ниобанаты 147
- оксалато-аммин-кобальт 163
- оксо-осмонаты 147
- оксо-танталанаты 147
- оксо-уранонаты 147
- оксо-хроманаты 147
- Хлоро-пентакво-хроми-хлорид, моногидрат 207, 208, 220, 297, гидратная изомерия 297, 320
- пентамин-кобальтисоли 186
- пентамин-кобальтихлорид 242
- пентамин-платесоли 185, электропроводность 50, 221
- пентамин-плате-хлорид 50, 438
- — — модель неорганических индикаторов 438
- пентамин - роди - гексахлороордиат, координационная полимерия 317
- пентамин - хроми - пентасульфид 135
- пентамин-хромисоли 186
- пентамин-хроми-сульфат, координационная полимерия 319, ионизационная метамерия 328
- Хлоро-пентамин-хроми-хлорид 185, 210, отношение к аминокислотам 282
- платеаты 99
- сложный эфир фосфористой кислоты-диамин-плато-хлорид 215
- станнеаты 99
- стибанаты 99
- сульфито - пиридин - аммин-платоат 165
- тетрабромо-димеркуроаты 140
- тетрабромо-диплюмбоаты 140
- титанеаты 99
- триакво-диамин-кобальтисоли 213
- триакво-хромо-хлорид 209
- триаммин-плато-тетрахлороплатоат (координационная изомерия) 312, 315
- триаммин - плато - трихлоро - аммин-платоат (координационная изомерия) 312, 315
- триаммин-плато-хлорид 175, 188, электропроводность 222 взаимодействие с хлороплатинитом (тетрахлороплатоатом) 175
- трибромо-ауриаты 140
- трибромо-талликислота 141
- триоксо-диарсениты 147
- трисульфито-иридиаты 149
- фосфато-тетрамин-платесоли 188
- Хлорофилл 291
- Хлороформ, ацетилацетонаты 298

- Хлороформ -тетрафенил-этилендихлорид 299
 — четвертичные аммонийные соли 299
 Хлорсиланы 95
 Хром, ацетатосоли, основные 278
 — ацетилацетонат 284
 — соединения с хлороформом 298
 — карбид 138
 — магнитный момент ионов 384
 — малонаты двойные 127
 — оксалаты двойные 127, 154, 286, конфигурация 340, координационная изомерия 311, зеркальная изомерия 373
 — продукты внедрения трехвалентного хрома, теория 174
 — роданиды двойные 108
 — формиатосоли, основные 277
 — формиаты двойные 128
 — фторид 92, нонагидрат, строение 300
 — цианиды двойные 107
 Хрома и железа ацетаты (основные) 278
 Хрома трехокись, аммиак 166
 — — галогениды щелочных металлов 145
 — — окись калия 145
 Хрома четырехокись, аммиак 57, 142, 167
 — — строение 142
 — — цианид калия 57, 142
 — — этилен 166
 Хроманаты, тетрахло-ро-оксо- 147
 Хроматы (хромонаты) 116, 146
 — трициано-диоксо-пероксо- 57
 — фторо-триоксо- 146
 Хромисоли, карбамид 199
 Хроми, тройные оксалаты, зеркальная изомерия 353
 Хромисульфат, гидраты 301
 Хромхлорид, гексагидрат 208, 297, гидролиз 252
 — гидраты, сводка 297
 — пентахлорид сурьмы 217
 — тетрагидрат, хлорид цезия (внедрение соли) 218
 — тригидрат, хлорид пиридиния 209
 Хромомолибденовая кислота 130
 Хромосалициловые кислоты 155
 Хромосерная кислота, строение 122, 131
 Хромохлорид, тетрагидрат 213
 — гидраты окисей металлов
 Хромосерная кислота, строение 122, 131
 Цезий, бромид, бром 102
 — — галогениды металлов 141
 — — галогениды, кристаллическая структура 306
 Цезий гидроокись, пентафторид сурьмы 151
 — двойные нитриты 121
 — дитионат, фтористый водород 147
 — пентабромид 102, 103
 — пентаиодит 102, 103
 — пентасульфид 135
 — полигалогениды 102
 — сплав с ртутью 255
 — сульфат, кислый, фтористый водород 147
 — фторид 92
 — фосфат, фтористый водород 147
 — хлорид, трехокись мышьяка 147
 — — дихлоро-тетракло-хроми-хлорид (внедрение солей) 217, 218, 297
 — — хлорид, иодтрихлорид 102
 Цепеобразные формулы молекулярных соединений 30
 — — соединений первого порядка 28
 Цереаты, пентасульфато- 122
 — тетрасульфато- 122
 Цериаты, гексанитрато- 119
 Церий, сульфат, сульфат аммония 122
 — сульфат, сульфат калия 122
 — двойные нитраты 120, 190
 — карбид 138
 — — окись церия 168
 — — тетрафторид 92
 Циана соединения 107
 Циано-акво-тетраммин-кобальтисоли 213
 — — галогеносоли 141
 — — ди-диметилглиоксим-пиридин-кобальт 164
 — — окосоли 148
 — — оксо-сульфо-полимолибденовая кислота, соли 148
 — — роданатосоли 141
 — — сульфосоли 148
 Цианоуксусная кислота, соединение хрома 277
 Циануровая кислота, соли ртути (солевая изомерия) 324
 Циклы 282, 331, 332
 Цинк, амид, амид калия 137
 — бромид, диметилпирон 160
 — — тетраметокси-антрахинон 226
 — — тиоэфир 161
 — — ванадий, фторид, гептагидрат 192
 — галогениды, молекулярный вес 100
 — гидрат окиси, как ангидрокислота 246
 — — образование гидроксосолей 117, 118
 Цинк, двойные ацетаты 128
 — — иодид, аммиак (температура разложения) 66
 — — иод 102
 — карбонат, основная соль 157

- Цинк кислота, тетрабромо- 236
 — — тетрабромо - тетраметоксиантрахинон 236
 — — трибромо - тетраметоксиантрахинон 236
 — — трихлоро- 105
 — координационное число 368
 — оксалаты двойные 125
 — полигалогениды 102
 — полисульфид 135
 — роданид, роданид аммония, структурная изомерия 326
 — тиокарбамид, структурная изомерия 326
 — сплавы 255
 — сульфат, глицерин 197
 — сульфиты двойные 123
 — теллурат 113
 — фторид 92
- Цинк, соли, гексагидраты 191, 193
 — — додекагидраты 190
 — — тетрамин 183
 — — тригидразин 182
- Цинк соли, триэтилендиамин 182, 400
 — — ион 400
- Цинк, хлорид, трихлорид иода 102
 — — трифенилметилхлорид 100
 — — углеводороды 170
 — — хлористый водород 105
- Цинкоаты (цинкаты) гексаформиато- 128
 — диоксалато- 125
 — дисульфито- 123
 — дихлоро-ди-иодо- 141
 — пентахлоро- 89
 — тетраамидо- 137
 — тетрасульфито- 123
 — тетрахлоро- 311
 — тетрациано- 107
 — тригидроксо- 117, 248
 — трициано- 107
- Цирконеаты, тетраоксалато- 124
 — триоксо-дисульфато- 143
- Цирконефторид 92
- Цирконий, гетерополикислоты 131
 — координационное число 125
- Цирконий, двойные оксалаты 124
- Цирконий - 12 - молибденовая кислота 131
- Цис-транс-(cis-trans-) изомерия 329
 — — соединений иридия 342
 — — соединений кобальта 132, 287, 332, 333
 — — соединений платины 161, 200, 342
 — — соединений с не вполне выясненным строением 342, 343
- Цис-транс-изомерия соединений хрома 339
 — — методы установления конфигурации 331
- Цис-транс-взаимные превращения cis-trans-изомерных соединений 74
- Четырехфтористый углерод 92
 — — продукты соединения 299
- Швейнфуртская зелень 204, 205
 Шпейсовый кобальт 136
- Щелочные металлы, галогениды (точки плавления) 93
 — — гидраты окисей 117
 — — молекулярные веса 100
 — — строение кристаллов 2, 305
- Щелочноземельных металлов галогениды, октоаммиакаты 56, 70, 180
 — — температуры плавления 93
- Эзогидраты 297, 321
- Эйксантон, тетрахлорид олова 256
- Электронная оболочка, структура 368
 — — пара 364
- Электроны 1, 2, 3, 14
 — дифракция 24
 — интерференция 24
 — масса 3, 4
 — радиус 3
 — составная часть элементов 2
 — способ получения 3
- Электропроводность внутренних комплексных солей 280
 — комплексных солей кобальта и платины, графическое изображение 50, 221, 222
 — замещенных аммонийных солей 229
- Элементы, закон Содди-Фаянса 15
 — составные части 2
 — координационные соединения 255
 — определение 1
 — правило распада радиоактивных элементов 22, 23
 — простейшие составные части 1
 — разложение 1
 — систематика 15
 — смешанные 5, 6
 — чистые 5, 6
- Эннеаиодиды 102
- Эрбия двойные оксалаты 154
- Эритрит, гидроокиси щелочноземельных металлов 197
- Эритросоли 263, 264, валентная изомерия 337
- Этилацетат, бром 257
 — бромистый водород 237
 — иодид магния (продукты внедрения) 198
 — трихлоруксусная кислота 237
- Этилен, гексагидрат 172
 — гемоглобин 170

- Этилен иридохлорид 170
— координационная емкость 169
— платохлорид 169, 170
Этилендиамин - диаммин-палладо-хлорид 415
Этилендиамин, замыкание цикла 331
— родозосоли хрома, строение 273
— — бром 257
— — кислоты 234
— — галогениды металлов 159, 185, 196
Этиловый спирт, аномальные оксониевые соли 232
Этил-третично-бутил-карбинол, аномальные соли 232
Эфир, бром 257
— продукты внедрения 197
— продукты присоединения 159, 160
— продукты соединения с кислотами (оксониевые соли) 234
Эфираты, комплексообразование 305
Эффект индуцированной оптической активности 400
Ядерные формулы молекулярных соединений 30
— — соединений первого порядка 28
Ядро, масса 13
— положительное 2
— состав 14
— строение 14
Ярозит 203

Редактор В. С. Гулиев.

Техн. редактор Е. Я. Эрлих.

Договор № 406. Тираж 7 000. Слано в пр-во с готовых матриц 2/IX 1936 г. Подп. в печ. 2/VII 1936 г. Формат бумаги 62 × 94. Уч.-авт. лист. 42,6. Бум. л. 15^{1/16}. Печатных знаков в бумажном листе 101 000. Заказ № 1509. Ленгортит № 99. Выход в свет ноябрь 1936 г.

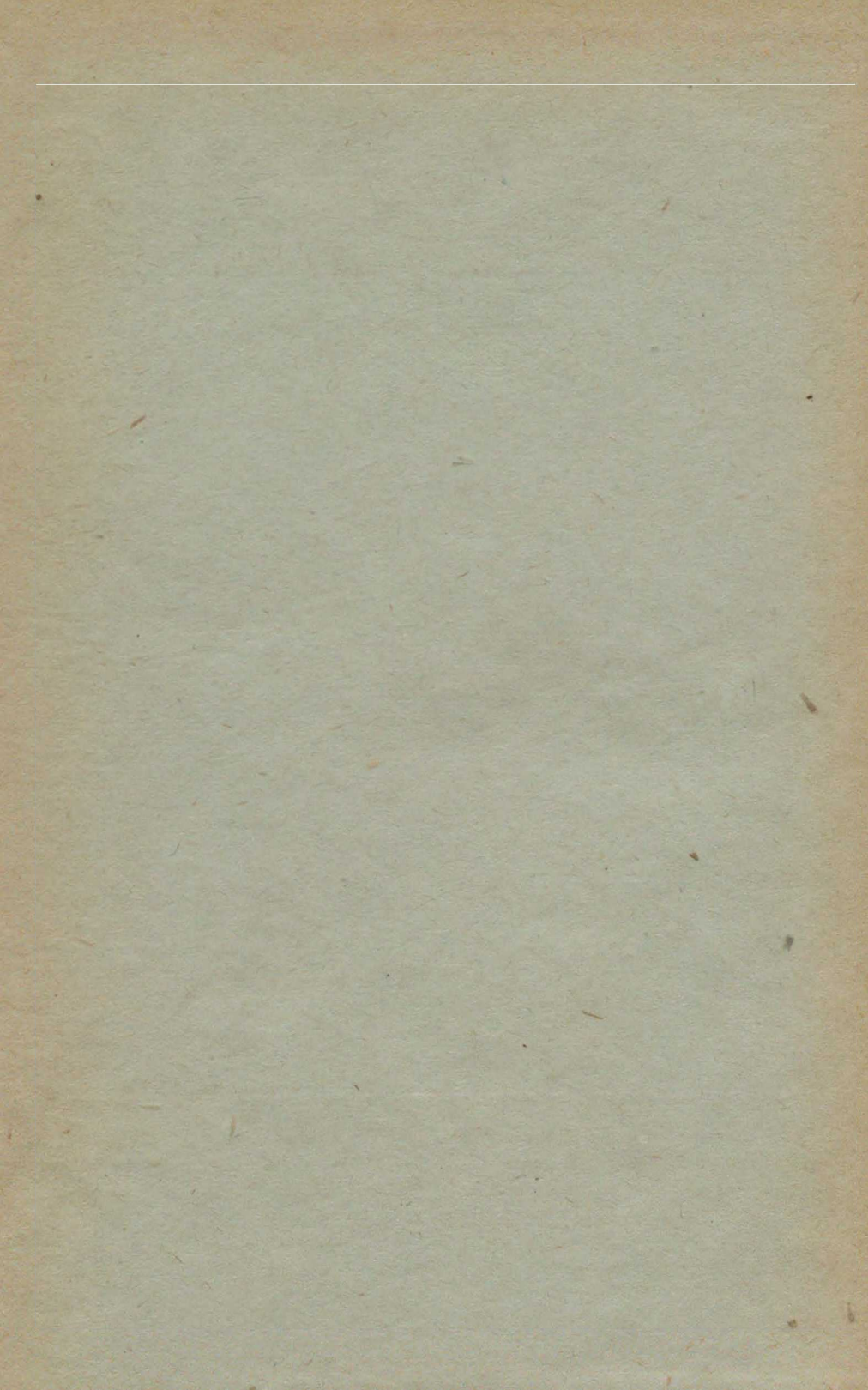
3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

Замеченные опечатки к книге

А. Вернера „Новые воззрения в области неорганической химии“

ОНТИ-Химтеорет-Ленинград-1936

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
50		На нижнем рисунке возле числа 404	должна стоять звездочка
149	12 сверху	сульфато-	сульфито-
230	21 „	комплексные соли	комплексные кислоты
235	11 „	кислородные соединения	кислотные соединения
235	17 „	кислородные соединения	кислотные соединения
238	21 „	дигидроксолиаководипиридинхро- милхлоридом	ди гидроксолиаководипириди- нхромхлоридом
261	14 „	на пентаминные	на пентаминные и гексам- минные
262	9 снизу	слоях	солях
283	13 и 14 снизу	двухвалентных фенолов	двухатомных фенолов
284	11 „	редких щелочноземельных	редкоземельных
307	9 сверху	полевого шпата	плавикового шпата
334	21 „	карбонато-	карбонато-,





2-11-11 (1)

